

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-513669

(P2002-513669A)

(43) 公表日 平成14年5月14日 (2002. 5. 14)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
B 0 1 F 17/34		B 0 1 F 17/34	4 D 0 7 7
C 0 8 G 18/42		C 0 8 G 18/42	Z 4 J 0 3 4
C 0 9 D 7/02		C 0 9 D 7/02	4 J 0 3 7
11/00		11/00	4 J 0 3 8
17/00		17/00	4 J 0 3 9
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 64 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-546873(P2000-546873)  
(86) (22) 出願日 平成11年4月26日 (1999. 4. 26)  
(85) 翻訳文提出日 平成12年10月26日 (2000. 10. 26)  
(86) 国際出願番号 P C T / G B 9 9 / 0 1 2 9 3  
(87) 国際公開番号 W O 9 9 / 5 6 8 6 4  
(87) 国際公開日 平成11年11月11日 (1999. 11. 11)  
(31) 優先権主張番号 9 8 0 9 2 5 7 . 0  
(32) 優先日 平成10年4月30日 (1998. 4. 30)  
(33) 優先権主張国 イギリス (G B)

(71) 出願人 アベシア・リミテッド  
イギリス国マンチェスター エム9・8ズ  
イーエス, ブラックリー, ヘクサゴン・ハ  
ウス  
(72) 発明者 セットフォード, ディーン  
イギリス国マンチェスター エム9・8ズ  
イーエス, ブラックリー, ビー・オー・ボ  
ックス 42, ヘクサゴン・ハウス  
(74) 代理人 弁理士 社本 一夫 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリウレタン分散剤

(57) 【要約】

平均官能基数が2ないし10個のポリイソシアナートと、一つ又はそれ以上のPOAC鎖(ε-カプロラクトン及びδ-バレロラクトンから誘導されるポリ(オキシアルキレンカルボニル)鎖(POAC鎖)を含むような)との付加反応産物を含む分散剤。この分散剤は、塗料及び印刷用インク中の顔料を分散するために使用される。

BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

平均官能基数が2ないし10のポリイソシアナートと、二つ又はそれ以上の異なったヒドロキシカルボン酸或いはそのラクトン、その塩から誘導できる一つ又はそれ以上のポリ（オキシアルキレンカルボニル）鎖（POAC鎖）との付加反応産物を含む分散剤。

## 【請求項2】

前記POAC鎖が、二つの異なったヒドロキシカルボン酸又はそれらのラクトンから得ることができる、請求項1に記載の分散剤。

## 【請求項3】

前記ヒドロキシカルボン酸又はそれらのラクトンがC<sub>1-6</sub>-アルキレン基を含む、請求項1又は2のいずれか1項に記載の分散剤。

## 【請求項4】

前記ヒドロキシカルボン酸が6-ヒドロキシカプロン酸及び5-ヒドロキシ吉草酸である、請求項1ないし3のいずれか1項に記載の分散剤。

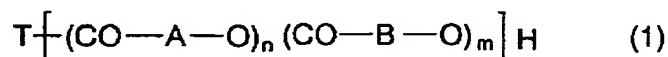
## 【請求項5】

前記ラクトンがC<sub>1-8</sub>-アルキルで置換されていてもよいδ-バレロラクトン又はε-カプロラクトンである、請求項1ないし3のいずれか1項に記載の分散剤。

## 【請求項6】

前記POAC鎖が一つ又はそれ以上の以下の式1：

## 【化1】



[式中：

Tは、鎖停止基であり；

A及びBは、異なったC<sub>1-17</sub>-アルキレンであり；

n及びmは、整数であり；そして

n+mは、2ないし200である；]

のTPOACアルコールから得られる、請求項1又は2のいずれか1項に記載の分散剤。

【請求項7】

各ポリイソシアナートは一つ又はそれ以上のPOAC鎖を含むが、但しPOAC鎖と反応しない二つのイソシアナート基が残存し、そのイソシアナート基の一つは架橋剤と反応し、そして他は改質剤(modifier)と反応する、請求項1ないし6のいずれか1項に記載の分散剤。

【請求項8】

前記架橋剤が、以下の式2：

【化2】



【式中：

Eは、OH、NH<sub>2</sub>又はNHRであり；

Dは、分子量3000以下を有する脂肪族、環状脂肪族及び／又は芳香族基であり、そして2個又はそれ以上の炭素原子を含み、そしてエーテル、チオエーテル、エステル（即ち、OCO）、アミド、ウレタン、スルホン又は-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O-基を含んでいてもよく；

Rは、C<sub>1-8</sub>-アルキルであり；そして

pは、2又は3である；]

の化合物である、請求項7に記載の分散剤。

【請求項9】

前記改質剤が、式Z-Qのものであり、ここにおいて：

Qは、ヒドロキシ、アミノ、NHR<sup>1</sup>又はSHであり；

R<sup>1</sup>は、C<sub>1-8</sub>-アルキルであり；そして

Zは、脂肪族基であり、2ないし10個の炭素原子を有し、少なくとも一つの第3アミノ基あるいは少なくとも一つの塩基性環窒素原子であって水素原子を有さない環窒素原子を含む複素環基を含み、そして前記複素環基は10個までの炭素原子を含むアルキレン基によってQに結合していてもよい；

請求項7又は請求項8のいずれか1項に記載の分散剤。

【請求項10】

前記ポリイソシアナート及びPOAC鎖又はTPOACアルコール間の反応が、利用できるイソシアナート基の15ないし50%の反応である、請求項7ないし9のいずれか1項に記載の分散剤。

【請求項11】

更に、最初に存在したイソシアナート基の15ないし45%が、架橋剤と反応する、請求項1ないし10のいずれか1項に記載の分散剤。

【請求項12】

前記改質剤が、式 $K-L$ 又は $K-NH-K$ の化合物であり、

$L$ は、 $OH$ 、 $NH_2$ 、 $NHR^2$ 又は $SH$ であり；

$R^2$ は、 $C_{1-4}$ -アルキルであり；そして

$K$ は、少なくとも一つの酸性官能基及び／又は少なくとも一つの $OH$ 基及び／又は少なくとも一つの $-Si(OR^3)_t(R^4)_{3-t}$ -基を有する脂肪族、環状脂肪族又は芳香族残基であり；

$R^3$ 及び $R^4$ は、 $C_{1-10}$ -アルキルであり；そして

$t$ は、1ないし3である；

請求項7又は請求項8のいずれか1項に記載の分散剤。

【請求項13】

少なくとも0.8モルの前記式 $K-L$ 及び／又は $K-NH-K$ の化合物が、前記POAC鎖又は架橋剤と反応し各イソシアナート基に与えられる、請求項12に記載の分散剤。

【請求項14】

前記ポリイソシアナート中のイソシアナート基の10ないし70%が、前記POAC鎖又はTPOACアルコールと反応する、請求項12又は請求項13のいずれか1項に記載の分散剤。

【請求項15】

更に、前記イソシアナート基の1ないし50%が前記架橋剤と反応する、請求項12ないし14のいずれか1項に記載の分散剤。

## 【請求項16】

前記POAC鎖又は架橋剤と反応しないイソシアナート基が、少なくとも二つのカルボン酸基を含むポリカルボン酸又はその無水物と反応する、請求項12ないし15のいずれか1項に記載の分散剤。

## 【請求項17】

前記ポリイソシアナートが、更に、下記の(B)および(C)と反応する請求項1ないし6のいずれか1項に記載の分散剤：

(B) (B<sub>1</sub>) TPOACアルコールと

(B<sub>2</sub>) モノヒドロキシモノカルボン酸又はモノアミノモノカルボン酸との混合物

(C) 少なくとも一つの塩基性の環の窒素及びイソシアナート反応性基を含む化合物。

## 【請求項18】

前記イソシアナート基の30ないし70%が(B)と反応し、そして前記イソシアナート基の30ないし70%が(C)と反応する、請求項17に記載の分散剤。

## 【請求項19】

前記ポリイソシアナートが、

(B) 一つ又はそれ以上のPOAC鎖又はTPOACアルコール、

(C) ジカルボン酸化合物及び

(D) 少なくとも一つの塩基性の環の窒素及びイソシアナート反応性基を含む化合物

と反応する、請求項1ないし6のいずれか1項に記載の分散剤。

## 【請求項20】

前記イソシアナート基の30ないし70%が(B)及び(C)といっしょに反応し、そして前記イソシアナート基の30ないし70%が(D)と反応する、請求項19に記載の分散剤。

## 【請求項21】

前記ジカルボン酸化合物が、ジオールとジカルボン酸又はその無水物との反応

によって得ることができる、請求項19又は請求項20のいずれか1項に記載の分散剤。

【請求項22】

一つ又はそれ以上のPOAC鎖又はTPOACアルコール、及びアクリレート又はエポキシドと複素環系との反応によって得ることができる少なくとも一つの窒素原子を含む複素環化合物である改質剤を含む、請求項1ないし6のいずれか1項に記載の分散剤。

【請求項23】

前記複素環が、式P-Q-Wの化合物であり；

Pは、少なくとも一つの窒素原子を含む複素環構造であり；

Qは、少なくとも三つの原子を含む鎖であり；

Wは、OR<sup>5</sup>又はNR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>基であり；

R<sup>5</sup>は、H又はR<sup>7</sup>-L<sup>1</sup>基であり；

R<sup>7</sup>は、少なくとも二つの原子を含む鎖であり；

L<sup>1</sup>は、OH又はNH<sub>2</sub>であり；そして

R<sup>6</sup>は、R<sup>7</sup>-L<sup>1</sup>である；

請求項22に記載の分散剤。

【請求項24】

前記Qが、Pに対するγ一位にカルボニル基を有する、請求項23に記載の分散剤。

【請求項25】

前記ポリイソシアナートが、ジオール、ジアミン、ジカルボン酸及び／又はモノヒドロキシカルボン酸である架橋剤と反応する、請求項22ないし24のいずれか1項に記載の分散剤。

【請求項26】

前記ポリイソシアナートのイソシアナート基の40ないし80%が、POAC化合物又はTPOACアルコール及び架橋剤と反応する、請求項25に記載の分散剤。

【請求項27】

前記イソシアナート基の20ないし60%が、改質剤としての複素環と反応する、請求項22ないし26のいずれか1項に記載の分散剤。

【請求項28】

粒子状固体及び請求項1ないし27のいずれか1項に記載の分散剤を含む組成物。

【請求項29】

粒子状固体、有機媒体及び請求項1ないし27のいずれか1項に記載の分散剤を含む分散物。

【請求項30】

粒子状固体、皮膜形成結合剤、有機媒体及び請求項1ないし27のいずれか1項に記載の分散剤を含む練り顔料。

【請求項31】

請求項29に記載の分散物又は請求項30に記載の練り顔料を含む塗料又は印刷用インク。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

本発明は、ポリイソシアナート、及び二つ又はそれ以上の異なったヒドロキシカルボン酸又はそのラクトンから誘導された少なくとも一つのポリ（オキシアルキレンカルボニル）鎖から誘導された分散剤に関する。

## 【0002】

米国特許第4,647,647号は、2.5ないし6の平均官能基数を有するポリイソシアナートと、O及びCOOH基を含むモノヒドロキシ化合物との反応により製造された分散剤を開示する。モノヒドロキシ化合物の例は、ヘプタデカフルオロデカノール、2-エチルヘキサノール及びバレロラクトンの反応産物；並びにカプロラクトンの、次の重合停止基としてのヒドロキシ化合物との反応産物を含んでいる：-フェニルエチルアルコール、n-オクタノール、イソノナノール、ノニルフェノールエチオキシラート（MW445）、トリメチロールプロパン及び1,4-ブタンジオール。これらの分散剤は、分散処理後に抗再凝集性であって、ラッカー及び皮膜に高い光沢を与え、着色したプラスチックに良好な色彩を与え、そして強化プラスチックに良好な機械強度を与えることが記載されている。

## 【0003】

米国特許第4,795,790号は、酸性、塩基性又はアルコキシシラン基を含む同様なポリイソシアナート誘導の分散剤を開示する。

米国特許第5,399,294号及び米国特許第5,425,900号も、また少なくとも一つの塩基性の環の窒素原子及びイソシアナート反応性基を有する化合物を更に含む、同様なポリイソシアナート誘導の分散剤を開示している。

## 【0004】

PCT出願公開WO97/26984も、またアクリラート又はエポキシドから誘導された環の窒素を有する環状基を含む、ポリイソシアナート誘導の分散剤を開示している。

## 【0005】

これらの分散剤が、ポリ（オキシアルキレンカルボニル）鎖を含む限りにおい

て、このような鎖は単一のヒドロキシカルボン酸又はそのラクトンから誘導されている。

#### 【0006】

ところで、二つ又はそれ以上の異なったヒドロキシカルボン酸又はそのラクトンから得ることが可能なポリ（オキシアルキレンカルボニル）鎖を組み込むことによって、改良された分散剤を得ることができることが見出された。多くの場合、この分散剤は、単一のヒドロキシカルボン酸又はそのラクトンから誘導されたポリ（オキシアルキレンカルボニル）鎖を含む同様な分散剤に比較して、改良された溶解性を示す。

#### 【0007】

本発明によれば、平均官能基数2ないし10のポリイソシアナートと、二つ又はそれ以上の異なったヒドロキシカルボン酸又はそのラクトンから誘導された、一つ又はそれ以上のポリ（オキシアルキレンカルボニル）鎖との付加反応産物を含む分散剤およびその塩が提供される。（本明細書中で以降“本分散剤”と呼ぶ）。

#### 【0008】

2ないし6の平均官能基数を有するポリイソシアナートが好ましい。

ポリオキシアルキレン鎖が、二つの異なったヒドロキシカルボン酸又はそのラクトンから誘導可能なことが特に好ましい。

#### 【0009】

好ましくは、ポリ（オキシアルキレンカルボニル）鎖（以降、POAC鎖）はC<sub>1-17</sub>-アルキレン基を含む。鎖長の特徴は、分散剤が粒子状固体を極性媒体中に分散するために使用されるのか又は非極性媒体中になのかによって、広い範囲で変更することができる。従って、分散剤が粒子状固体を非極性媒体中に分散するために使用される場合、好ましくは一つ又はそれ以上のヒドロキシカルボン酸がC<sub>7-17</sub>-アルキレン基を含み、そして分散剤が粒子状固体を極性媒体中に分散するために使用される場合は、一つ又はそれ以上、そして特にヒドロキシカルボン酸又はそのラクトンの全てがC<sub>1-6</sub>-アルキレン基を含んでいることが好ましい。

## 【0010】

ヒドロキシカルボン酸は、直鎖又は分枝鎖、飽和又は不飽和であってもよい。  
好ましくは、ヒドロキシカルボン酸は、飽和である。

C<sub>7-17</sub>-アルキレン基を含むヒドロキシカルボン酸の例は、リシノール酸、12-ヒドロキシステアリン酸、12-ヒドロキシドデカン酸、5-ヒドロキシドデカン酸、5-ヒドロキシデカン酸及び4-ヒドロキシデカン酸である。

## 【0011】

C<sub>1-6</sub>-アルキレン基を含むヒドロキシカルボン酸の例は、グリコール酸、5-ヒドロキシ吉草酸及び6-ヒドロキシカプロン酸である。

POAC鎖が一つ又はそれ以上のC<sub>1-6</sub>-アルキレン基を含む場合、一つ又はそれ以上のラクトンの重合によって得られることが好ましい。ラクトンの例は、プロピオラクトン、ブチロラクトン、バレロラクトン及びカプロラクトンである。ラクトンが $\delta$ -バレロラクトン又は $\epsilon$ -カプロラクトンであり、これらがC<sub>1-6</sub>-アルキルで、更に好ましくはC<sub>1-6</sub>-アルキルで、そして特にC<sub>1-4</sub>-アルキルで置換されていることが特に好ましい。このようなアルキル基の例は、メチル及び第三ブチルである。特に有用な効果は、POAC鎖が $\delta$ -バレロラクトン及び $\epsilon$ -カプロラクトンの共重合によって得られた場合に得られている。

## 【0012】

アルキル置換 $\epsilon$ -カプロラクトンは、アルキル置換シクロヘキサノンの酸化によって得ることができ、そしてその結果として多くはアルキル置換 $\epsilon$ -カプロラクトンの混合物である。このように、2-メチルシクロヘキサノンの酸化は、たいてい7-メチル(95%)及び3-メチル(5%) $\epsilon$ -カプロラクトンの混合物が得られる。然しながら、4-アルキルシクロヘキサノンの酸化は、5-アルキル $\epsilon$ -カプロラクトンのみが得られる。アルキル置換 $\epsilon$ -カプロラクトンの他の例は、6-メチル；4-メチル；5-メチル；5-第三ブチル；4, 6, 6-トリメチル及び4, 4, 6-トリメチル誘導体である。7-メチル $\epsilon$ -カプロラクトンが好ましい。

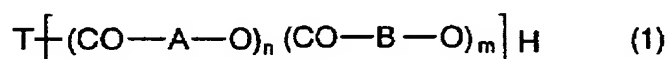
## 【0013】

ヒドロキシカルボン酸又はそのラクトンの共重合から、ヒドロキシ末端基及び

カルボン酸末端基を有するPOAC鎖を得る。(以降、POAC化合物)。POAC化合物を、そのヒドロキシ及び／又はカルボン酸基のいずれかにおいて、イソシアナートと更に反応するヒドロキシ、チオール又はアミノ基のような官能基を含む化合物と反応させてもよい。然しながら、POAC化合物は、POAC化合物のヒドロキシ基を介してポリイソシアナートと付加反応することが好ましい。POAC鎖の調製は、最初にヒドロキシカルボン酸とポリイソシアナートのイソシアナート基(単数又は複数)とを反応させ、引き続いて更なるヒドロキシカルボン酸又はそのラクトンとの共重合によって、POAC鎖を構築してもよい。然しながら、最初にPOAC化合物を調製し、そしてこれをポリイソシアナートのイソシアナート基(単数又は複数)と反応させることが好ましい。この場合、ヒドロキシカルボン酸又はそのラクトンの共重合は、重合鎖停止剤の存在下で行うのが好ましい。鎖停止剤はチオール、第一又は第二アミン基を含んでいてもよいが、しかし好ましくはヒドロキシ基を含む。二つの異なったヒドロキシカルボン酸又はそのラクトンから誘導され、そしてPOAC鎖にカルボニル基を介して結合した鎖停止基を含むPOAC化合物は、以下の式1:

【0014】

【化3】



【0015】

[式中:

Tは、鎖停止基であり;

A及びBは、異なったC<sub>1-17</sub>-アルキレンであり;

n及びmは、整数であり;そして

n+mは、2ないし200である;]

の化合物である。

【0016】

式1のPOAC化合物は、本明細書中で以降、TPOACアルコールと呼ばれる。

本明細書中に先に記載したように、鎖停止剤は好ましくはヒドロキシ基を含み、異なったヒドロキシカルボン酸又はそのラク톤は、T-OHの存在下で共重合される。

#### 【0017】

Tは、置換されていてもよいC<sub>1-35</sub>-ヒドロカルビル(hydrocarbon)であり、そして芳香族、脂環族、複素環族又は直鎖若しくは分枝鎖、飽和若しくは不飽和であってもよい脂肪族であってもよい。好ましくはTは、20以下の炭素原子、そして更に好ましくは10以下の炭素原子を含む。

#### 【0018】

所望による置換基は、ハロゲン、C<sub>1-6</sub>-アルコキシ、エステル(即ち、-OCO-)、アミド、ウレタン及びエーテル基を含む。T-OHが一つ又はそれ以上のエーテル基を含む場合、好ましくはプロピレン及び/又はエチレンオキシドから誘導され得るものである。従って、T-OHは、プロピレン及び/又はエチレンオキシドと(共)重合した一価のアルコール又はフェノールであってもよい。一価アルコールの例は、フェノキシエタノール、オクタノール、C<sub>11-16</sub>-脂肪アルコール、ノナノール、エタノール、ブタノール及びメタノールのような、直鎖又は分枝鎖、飽和又は不飽和であってもよいC<sub>1-20</sub>-脂肪族アルコールである。プロピレン及び/又はエチレンオキシドと(共)重合したフェノールの例は、ノニルフェノール及びβ-ナフトールである。

#### 【0019】

Tがエステル、アミド又はウレタン基を含む場合、このような基は、アミノ又はヒドロキシ基を含むTの鎖の断片を、二塩基酸又は無水物或いはジイソシアナートを使用して結合することによって製造してもよい。このようなTの鎖の断片を架橋することが可能な化合物の例は、テレフタル酸、アジピン酸、マレイン酸、無水フタル酸、無水マレイン酸及びトルエンジイソシアナートである。

#### 【0020】

分散剤の好ましい群において、TはC<sub>1-35</sub>-アルキル、更に好ましくはC<sub>1-20</sub>-アルキル、そして特にC<sub>1-10</sub>-アルキルである。

本明細書で先に記載したように、分散剤は、米国特許第4,647,647号

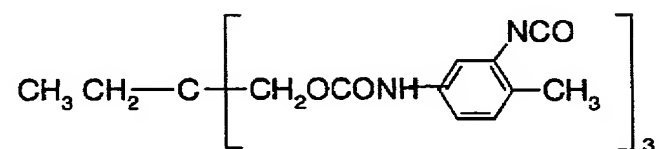
、米国特許第4,795,796号、米国特許第5,399,294号、米国特許第5,425,900号及びPCT出願公開WO97/26984で開示されたものと同様であるが、しかし優れた特性を示す。これらの開示の内容は、本明細書中に参考文献として援用される。

【0021】

分散剤を製造するために使用するポリイソシアナートは、ジイソシアナート及び以下の式：

【0022】

【化4】

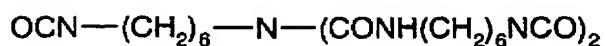


【0023】

のようなポリオールが付加反応により得ることができるもの、又は以下の式：

【0024】

【化5】

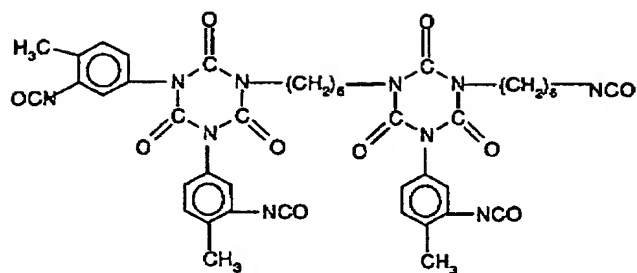


【0025】

のようなビウレット反応によりジイソシアナートから得ることができるもの、或いは以下の式：

【0026】

【化6】

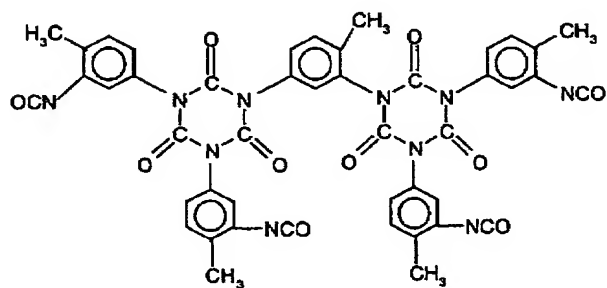


【0027】

商業製品：デスモジュール (Desmodur) HI (登録商標)、

【0028】

【化7】

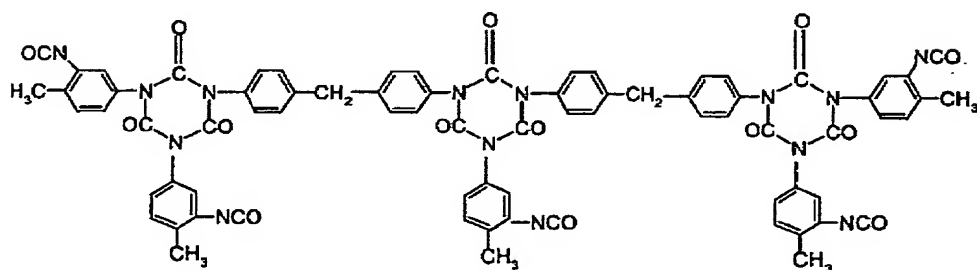


【0029】

商業製品：デスモジュール IL (登録商標)、

【0030】

【化8】

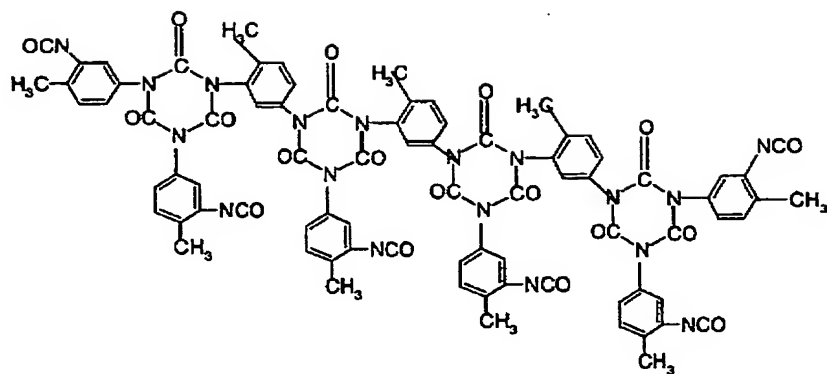


【0031】

商業製品：ポリレン (Polurene) KC (登録商標)、

【0032】

【化9】

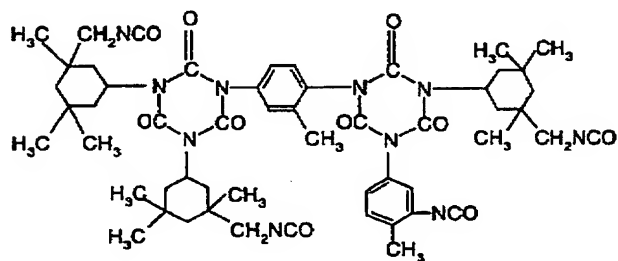


【0033】

商業製品：ボルレンHR（登録商標）、

【0034】

【化10】

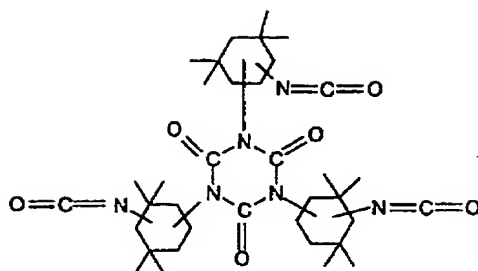


【0035】

トリレンジイソシアナートーイソホロンジイソシアナートーイソシアヌラート  
(会社：SAPICI)、

【0036】

【化11】



## 【0037】

トリメリックイソホロンジイソシアナート (Chemische Werke Huls のイソシアヌレート-T1890)、  
 のようなジイソシアナートの環化により得ることができるポリイソシアナートを  
 含む。

## 【0038】

商業製品として入手可能なポリイソシアナートの更なる例は、デスモジュール  
 VL (Bayer から入手可能なジフェニルメタンジイソシアナート (MDI)  
 に基づいたポリイソシアナート)、デスモジュール A 4370 (Bayer から  
 のイソホロンジイソシアナート (IPDI) に基づいたポリイソシアナート)、  
 ポルレン KD (SAPICI からのトルエンジイソシアナート (TDI) に基づ  
 いたポリイソシアナート)、ウロナール (Uronal) RA. 50 (Gals  
 taff からの TDI に基づいたポリイソシアナート)、ポルレン A (SAPI  
 CI からの TDI-トリメチロールプロパン (TMP) に基づいたポリイソシア  
 ナート)、ポルレン MC (SAPICI からの TMP-IPDI に基づいたポリ  
 イソシアナート) ポルレン MD. 70 (SAPICI からの TMP-TDI-M  
 DI に基づいたポリイソシアナート) を含む。

## 【0039】

多くのポリイソシアナートは、混合物として商業的に入手可能である。“平均  
 官能基数”の用語は、ポリイソシアナート中の遊離のイソシアナート基の統計的  
 平均値を意味し、そしてこれはポリイソシアナートの平均分子量と、イソシアナ  
 ート基の数を考慮に入れたイソシアナートの当量の比である。

## 【0040】

ポリイソシアナートとの付加反応を受けるPOAC化合物又はTPOACアルコールの量は、分散剤の最終用途によって、そして特に分散剤が粒子状固体を極性媒体中に分散することに使用されるのか又は非極性媒体中なのかによって、広い範囲で変更されてもよい。

#### 【0041】

本発明の第1の側面において、それぞれのポリイソシアナート分子は、平均として好ましくは一つ又はそれ以上のPOAC鎖を含むべきであるが、但しPOAC化合物又はTPOACアルコールと反応していない二つのイソシアナート基が残存することを条件とする。これらの“自由な(free)”残存イソシアナート基の一つの遊離イソシアナート基は、一つ又はそれ以上のPOAC鎖を持つ二つのポリイソシアナート分子を結合する架橋剤と反応しており、そして残りのイソシアナートは、分散剤を極性又は非極性媒体中で使用するために適合させる“改質剤”と反応する。従って、ポリイソシアナートが約3の平均官能基数を有する場合、好ましくは少なくとも0.8、そして更に好ましくは約1のイソシアナート基が、POAC化合物又はTPOACアルコールと反応する。ポリイソシアナートが3ないし6の間の平均官能基数を有する場合、それぞれのポリイソシアナート分子当たり一つ以上のPOAC化合物又はTPOACアルコールと反応してもよい。残りの“自由な(free)”イソシアナート基は、架橋剤又は改質剤と反応してもよいが、残った遊離イソシアナート基の一つのみが改質剤と反応することが好ましい。

#### 【0042】

ポリイソシアナートのPOAC化合物又はTPOACアルコール、架橋剤及び改質剤との反応は、同時に行われてもよいが、しかし好ましくは連続的に行われる。従って、ポリイソシアナート及びPOAC化合物又はTPOACアルコール間の反応は、利用できるイソシアナート基の15%ないし50%の反応となる。好ましくは利用できるイソシアナート基の40%以下、更に好ましくは35%以下、そして特に30%以下が反応する。

#### 【0043】

一つ又はそれ以上のPOAC鎖を含むポリイソシアナートが架橋剤と反応する

場合、最初のイソシアナート基の更に15ないし45%が架橋剤と反応する。最初のイソシアナート基の好ましくは20%以上、更に好ましくは40%以下、更になお好ましくは35%以下、そして特に30%以下が架橋剤と反応する。

#### 【0044】

ポリイソシアナートのPOAC化合物又はTPOACアルコール及び架橋剤との反応がいっしょに行われる場合、最初のイソシアナート基の40%以上、そして特に45%以上を反応させる。POAC化合物又はTPOACアルコール及び架橋剤と反応するイソシアナート基の数は、最初のイソシアナート基の75%以下、好ましくは65%以下、更に好ましくは55%以下、そして特に50%以下である。

#### 【0045】

最終的に、残った遊離のイソシアナート基は、改質剤と反応する。

架橋剤は好ましくは以下の一般式2：

#### 【0046】

【化12】



#### 【0047】

の化合物であり、ここにおいて、Eは、OH、NH<sub>2</sub>、NHRであり；pは、2又は3であり；Dは、3,000以下の分子量を有し、そして二つ又はそれ以上の炭素原子を含み、そしてエーテル、チオエーテル、エステル（即ち、OCO）、アミド、ウレタン、スルホン、又は-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O-基を含んでいてもよい脂肪族、環状脂肪族及び／又は芳香族基であり、そしてRは、C<sub>1-8</sub>-アルキル、特にC<sub>1-4</sub>-アルキルである。

#### 【0048】

好ましくはEは、ヒドロキシルであり、そしてD-(E)<sub>p</sub>がジオールであることが特に好ましい。

式2の架橋剤の例は、ブタンジオール、ヘキサングリコール、シクロヘキサングリコール、ネオペンチルグリコール、エチレングリコール、アルキル置換ジア

ルカノールアミン、グリセリン、トリメチロールプロパン、脂肪酸ジアルノールアミド、チオジグリコール、ジー（４－ヒドロキシフェニル）－スルホンのような、ジオール、トリオール、ジアミン、ジアルカノールアミン、 $C_{2-12}$ －モノアルカノールアミン、ジヒドロキシジアルキルスルフィド及びジヒドロキシスルホンである。好ましくは、架橋剤は、好ましくは $C_{2-4}$ －アルキレン分子、そして更に好ましくはエチレン分子を含むポリアルキレングリコールである。ポリアルキレングリコールの分子量は、好ましくは400ないし2000、そして特に600ないし1500である。3個のヒドロキシ基を持つアルコキシレートは、トリオールを出発物質として得ることができる。ポリエチレングリコールは、好ましいポリアルキレングリコールである。

#### 【0049】

架橋剤は、更に、出発物質としてポリオール、特にジオール又はトリオールを使用した、一つ又はそれ以上のヒドロキシカルボン酸又はそのラクTONの重合によって得ることができるPOAC鎖を含んでいてもよい。架橋剤中のPOAC鎖が、二つ又はそれ以上の異なったヒドロキシカルボン酸又はそのラクTONの共重合によって得ることができることもまた好ましい。好ましいポリオールは、800ないし2000の分子量を有する。ブタンジオール及びエチレングリコールは、好ましい出発物質である。

#### 【0050】

最終的に、いずれもの残存する“自由な”イソシアナート基は、改質剤と反応する。改質剤の特性は、分散剤の最終用途に依存する。

本発明の第1の側面において、改質剤は、一般式Z-Qのものであり、ここにおいて、Qはヒドロキシ、アミノ、 $NHR^1$ 又はSHであり、 $R^1$ は $C_{1-8}$ －アルキルそして特に $C_{1-4}$ －アルキルであり、そしてZは2ないし10個の炭素原子を持つ脂肪族基であって、少なくとも一つの第三アミノ基又は少なくとも一つの塩基性の環の窒素原子であって水素原子をもたない環窒素原子を含む複素環基を含み、そしてこの複素環基は10個までの炭素原子を含むアルキレン基によってQに結合していてもよい。好ましくは、Zは、 $C_{2-5}$ －アルキレンによってQに結合する環の窒素原子を有する一環又は二環の複素環基である。好ましい複素

環基は、置換されていてもよいトリアゾール、ピリミジン、イミダゾール、ピリジン、モルホリン、ピロリジン、ピペラジン、ベンズイミダゾール、ベンズチアゾール及び／又はトリアジンである。置換基は、 $C_{1-6}$ —そして特に $C_{1-4}$ —アルキル又はアルコキシ或いはアミノであってもよい。

#### 【0051】

先に記載したように、Qは、10個までの炭素原子を含むアルキレン基、好ましくは $C_{2-8}$ —アルキレン、そして特に $C_{2-4}$ —アルキレンを介してZに結合していてもよい。Qは、またアルキレン基と同数の炭素原子を含むポリエーテル基を介してZに結合していてもよい。

#### 【0052】

Z-Qの例は、N, N-ジエチル-1, 4-ブタンジアミン、1-(2-アミノエチル)-ピペラジン、2-(1-ピロリジル)-エチルアミン、4-アミノ-2-メトキシピリミジン、2-ジメチルアミノエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル)-ピペラジン、4-(2-ヒドロキシエチル)-モルホリン、2-メルカプトピリジン、2-メルカプトベンズイミダゾールである。Z-Qが、N, N-ジメチル-1, 3-プロパンジアミン、4-(2-アミノエチル)-ピリジン、2-アミノ-6-メトキシベンズチアゾール、4-(アミノメチル)-ピリジン、N, N-ジアリルメラミン、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、1-(3-アミノプロピル)-イミダゾール、4-(2-ヒドロキシエチル)-ピリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-イミダゾール、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾールであることが特に好ましい。これらの化合物の特徴は、一分子当たり少なくとも一つのツェレウィチノフ活性水素原子を含み、この水素原子が好ましくはイソシアナート基と反応し、そして更に窒素を含む塩基性基を含み、そしてそれがイソシアナート基と反応して尿素を形成することができないことである。このような塩基性基は、例えば米国特許第3, 817, 944号、米国特許第4, 032, 698号及び米国特許第4, 070, 388号のように、またそのpKa値によって特徴付けられる。

#### 【0053】

本発明の第2の側面によれば、架橋剤は好ましくはまた、第1の側面において

定義した式D-(E)<sub>n</sub>の化合物であり、そして改質剤は、式K-L又はK-NH-Kのものであり、ここにおいて、Kは、-OH、NH<sub>2</sub>、-NHR<sup>2</sup>又はSHを示し；R<sup>2</sup>はC<sub>1-4</sub>-アルキルであり；そしてKは、脂肪族、環状脂肪族又は芳香族残基であって、少なくとも一つの酸性官能基及び／又はアセタールとして存在してもよい少なくとも一つのOH基を有し及び／又は少なくとも一つの-Si(OR<sup>3</sup>)<sub>t</sub>(OR<sup>4</sup>)<sub>3-t</sub>-基（R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>がC<sub>1-10</sub>-アルキルであり、そしてtが1ないし3である）を有する。式K-NH-Kの化合物において、基Kは、同一であっても又は異なってもよい。

#### 【0054】

本発明の第2の側面において、少なくとも0.8モルの化合物K-L及び／又はK-NH-KがPOAC化合物又は架橋剤と反応しないそれぞれのイソシアナート基に提供されることが好ましい。ポリウレタン分散剤中のいかなるヒドロキシ基も、実質的に架橋反応を防止するような条件下で、少なくとも二つのカルボン酸基を含むポリカルボン酸又はその無水物と反応させてもよい。

#### 【0055】

本発明の第2の側面において、ポリイソシアナート、POAC化合物又はTPOACアルコール、架橋剤及び改質剤間の反応は、本発明の第1の側面において記載したと同様な方法で行うことができる。好ましくはポリイソシアナート中のイソシアナート基の10ないし70%が、POAC化合物又はTPOACアルコールと反応する。好ましくは、イソシアナート基の15%以上、そして20%以上がPOAC化合物又はTPOACアルコールと反応する。ポリイソシアナートのイソシアナート基の45%以下、更に好ましくは40%以下、そして特に30%以下がPOAC化合物又はTPOACアルコールと反応することもまた好ましい。

#### 【0056】

本発明の第2の側面において、本来存在するイソシアナート基の1ないし50%が更に架橋剤と反応することが好ましい。本来存在するイソシアナート基の5%以上、そして特に15%以上が架橋剤と反応し、そして好ましくは本来のイソシアナート基の45%以下、更に好ましくは40%以下そして特に30%以下が

架橋剤と反応することもまた好ましい。

【0057】

全体として、本発明の第2の側面において、ポリイソシアナート中に存在するイソシアナート基の20ないし85%がPOAC化合物又はTPOACアルコール及び架橋剤と反応する。本来存在するイソシアナート基の30%以上、65%以下、更に好ましくは60%以下、そして特に50%以下がPOAC化合物又はTPOACアルコール及び架橋剤と反応することが特に好ましい。

【0058】

一般的に、いかなる化合物も改質剤K-L又はK-NH-Kとして使用することができるが、但しイソシアナート基と反応することができる基及び少なくとも一つの酸性基を含むことが条件である。例を挙げれば、メルカプト酢酸、メルカプトプロピオン酸、メルカプトコハク酸、メルカプト安息香酸、リシノール酸、12-ヒドロキシステアリン酸、ヒドロキシ酢酸、ヒドロキシコハク酸、ヒドロキシ酪酸アミノ酪酸、4-アミノフェニル酢酸、4-アミノ安息香酸、アミノ酢酸、ヒドロキシエタンスルホン酸、ヒドロキシプロパンスルホン酸、メルカプトエタンスルホン酸、アミノメタンスルホン酸、3-アミノプロパンスルホン酸、スルファニル酸、N-(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン三酢酸、N-(2-ヒドロキシエチル)イミノ二酢酸、4-アミノベンゼンホスホン酸及び3-アミノプロパン-1-ホスホン酸である。

【0059】

Kが一つ又はそれ以上のOH基を含む改質剤の例は、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,12-ドデカンジオール、1,4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、フェニルエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、2-ブタン-1,4-ジオール、3-ヘキサン-2,5-ジオール、グリセリン、1,2,4-ブタントリオール、トリエタノールアミン、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパンジオール、1,2,7,8-オクタンテトロール、ジペンタエリトリール、N,N,N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン、のような有機ポリオールである。

## 【0060】

アミノ基を含むモノヒドロキシ又はポリヒドロキシ化合物の例は、エタノールアミン、3-アミノプロパノール、イソプロパノールアミン、2-メチルアミノエタノール、2, 2<sup>1</sup>-アミノエトキシエタノール、1-アミノプロパン-2, 3-ジオール、2-アミノ-2-エチルプロパン-1, 3-ジオール、2-ブチルアミノエタノール、トリス(ヒドロキシメチル)アミノエタン、2-シクロヘキシルアミノエタノール、3-アミノ-2, 2-ジメチル-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール及び2-アミノ-1-フェニルプロパン-1, 3-ジオールのようなものが好ましい。

## 【0061】

少なくとも一つのアルコキシシリル基を含む改質剤の例は、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、4-アミノフェニルトリエトキシシラン、4-アミノブチルトリエトキシシラン、4-アミノブチルジメチルメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、ビス[3-(トリエトキシシリル)プロピル]アミン及びトリメトキシシリルプロピルジエチレントリアミンである。

## 【0062】

改質剤K-NH-Kの例は、エチレンジアミン-N, N<sup>1</sup>-二酢酸、エチレンジアミン-N, N<sup>1</sup>-ビス[2-(2-ヒドロキシフェニル)酢酸、エタノールアミン酢酸、ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン及びビス[3-(トリエトキシシリル)プロピル]アミンである。

## 【0063】

本発明の第3の側面によれば、ポリイソシアナートは、(B<sub>1</sub>) POAC化合物又はTPOACアルコール及び(B<sub>2</sub>) モノヒドロキシモノカルボン酸又はモノアミノモノカルボン酸の混合物(B)並びに少なくとも一つの塩基性の環の窒素及びイソシアナート反応性基をその中に含む化合物(C)と反応し、ここにおいてポリイソシアナート中に存在するイソシアナート基の、好ましくは30ないし70%はBと反応し、そして好ましくは30ないし70%はCと反応する。こ

これらの分散剤は、アルキド樹脂及び油を含まないポリエステル樹脂のような樹脂中に粒子状固体を分散する場合に特に効果的である。

#### 【0064】

B<sub>2</sub>によって示されるモノヒドロキシモノカルボン酸は、ヒドロキシカルボン酸のエステル化又はジオールのジカルボン酸若しくはその無水物との反応によって得ることができる。モノアミノモノカルボン酸は、類似の方法によって得ることができる。好ましくは、化合物B<sub>2</sub>の分子量は750ないし4000である。

#### 【0065】

好ましくは、POAC化合物又はTPOACアルコールの量は、モノヒドロキシカルボン酸又はモノアミノモノカルボン酸の量より大である。POAC化合物又はTPOACアルコールに由来するヒドロキシ基を一方に、そしてモノヒドロキシー又はモノアミノモノカルボン酸を他方に置いた数値が、1:1ないし10:1、そして特に2:1ないし5:1であることが、また好ましい。

#### 【0066】

本発明の第3の側面において、塩基性窒素原子を含む化合物の例は、N, N-ジエチル-1, 4-ブタンジアミン、1-(2-アミノエチル)-ピペラジン、(1-ピロリジル)エチルアミン、4-アミノ-2-メトキシ-ピリミジン、2-ジメチルアミノエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル)-ピペラジン、4-(2-ヒドロキシエチル)-モルホリン、2-メルカプトピリミジン、2-メルカプトベンズイミダゾールそして特にN, N-ジメチル-1, 3-プロパンジアミン、4-(2-アミノエチル)-ピリミジン、2-アミノ-6-メトキシベンゾチアゾール、4-(アミノエチル)-ピリジン、N, N-ジアリルメラミン、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、1-(3-アミノプロピル)イミダゾール、4-(2-ヒドロキシエチル)-ピリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-イミダゾール及び3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾールである。

#### 【0067】

本発明の第3の側面において、ポリイソシアナートは、少量のジオールと反応してもよく、最初に存在したイソシアナート基の5%未満、特に2.5%未満がジオールと反応するようにすることが好ましい。このようなジオールが使用され

ないことが特に好ましい。

#### 【0068】

本発明の第4の側面によれば、ポリイソシアナートは、(B)一つ又はそれ以上のPOAC化合物又はTPOACアルコール、(C)少なくとも一つのジカルボン酸化合物並びに(D)少なくとも一つの塩基性の環の窒素原子及びイソシアナート反応性基を含む化合物と反応して、ここにおいて好ましくはポリイソシアナート中のイソシアナート基の30ないし70%が、B及びCといっしょに反応し、そして好ましくはポリイソシアナート中のイソシアナート基の30ないし70%がDと反応する。これらの分散剤も、アルキド樹脂及び油を含まないポリエステル樹脂のような樹脂中に粒子状固体を分散させるためにまた特に有用である。

#### 【0069】

ジカルボン酸化合物は、ジオールをジカルボン酸又はその無水物と反応させることによって得ることができる。ジオールは、好ましくはポリ(C<sub>2-4</sub>-アルキレングリコール)、そして特にポリエチレングリコールである。ジオールの分子量がジカルボン酸の分子量より大であることも、また好ましい。

#### 【0070】

好ましくは、ジカルボン酸は、少なくとも8個の炭素原子をカルボン酸基間を含み、アミド、エーテル、エステル(即ち、OCO)、チオエーテル、スルホン及び/又はウレタン基で置換されていてもよい。好ましくは、ジカルボン酸化合物の分子量は、500以上、そして特に750以上である。ジカルボン酸化合物の分子量が、4000以下であることもまた好ましい。ジカルボン酸化合物の例は、ポリエチレングリコール(MW1000)の無水マレイン酸及び/又は無水フタル酸との反応産物である。

#### 【0071】

少なくとも一つの塩基性の環の窒素原子を含む化合物の例は、好ましい例を含めて、本発明の第3の側面のために記載した通りである。

本発明の第5の側面によれば、ポリイソシアナートと一つ又はそれ以上のPOAC化合物又はTPOACアルコールと改質剤との付加反応の産物である分散剤

が提供され、ここで改質剤はアクリラート又はエポキシドと複素環系との反応によって得られる少なくとも一つの窒素原子を含む複素環化合物である。

#### 【0072】

好ましくは、複素環化合物は式  $P-Q-W$  のものであり、ここにおいて、 $P$  は、少なくとも一つの窒素原子を含む複素環構造を示し、 $Q$  は、少なくとも3個の原子を含む鎖であり、そして  $W$  は、基  $OR^5$  又は  $N(R^5)(R^6)$  であり、 $R^5$  は  $H$  又は基  $R^7-L^1$  であり、 $R^7$  は少なくとも2個の原子を持つ鎖を示し、そして  $L^1$  はヒドロキシ又はアミノであり、そして  $R^6$  は  $R^7-L^1$  を示す。

#### 【0073】

好ましくは、 $Q$  は、基  $P$  に関して  $\gamma$ -位にカルボニル基を有し、例えばこの化合物はアクリラート及び複素環構造から得ることができる。複素環化合物の遊離の酸 ( $W$  が  $OH$  である) 又はそのアミド若しくはエステルを使用することができる。例は、(メタ) アクリル酸のヒドロキシエチルエステル及びヒドロキシプロピルエステルと複素環構造との反応産物であり、次のものが複素環構造の窒素に結合する： $\alpha$ -プロピオン酸-2-ヒドロキシエチルエステル、プロピオン酸-2-ヒドロキシプロピルエステル、2-メチルプロピオン酸-2-ヒドロキシエチルエステル、及び2-メチルプロピオン酸-2-ヒドロキシプロピルエステル、並びにこれらのエトキシル化及び／又はプロポキシル化誘導体。アクリル酸エステルが好ましい。

#### 【0074】

別の方法として、化合物  $P-Q-W$  は、グリシドールのようなエポキシドと複素環構造との反応によって得ることができる。グリシドールを使用する場合、複素環構造は、窒素に結合した1, 2-ジヒドロキシプロピル置換基を含む。

#### 【0075】

複素環化合物を調製するために使用される複素環構造の例は、ピペラジン、イミダゾール、ベンズイミダゾール、イミダゾリン、ピロリジン、ピラゾール、1, 2, 4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール、インダゾール、1-H-テトラゾールであり、これらの置換された誘導体を含む。好ましい複素環は、ピロリジン、1, 2, 4-トリアゾール、ピラゾール、イミダゾール及びこれらの誘導体

である。

【0076】

複素環化合物の特定の例は、

3-ベンズイミダゾール-1-イル-プロピオン酸-2-ヒドロキシエチルエステル、

1, 2-ジヒドロキシ-3-ベンズイミダゾール-1-イルプロパン、

3-ピラゾール-1-イルプロピオン酸-2-ヒドロキシエチルエステル、

3-(2-フェニル-2-イミダゾール-1-イル)プロピオン酸-2-ヒドロキシエチルエステル、

3-(1H, 2, 4-トリアゾール-1-イル)プロピオン酸-2-ヒドロキシエチルエステル、

3-(1, 2, 4H-トリアゾール-4-イル)プロピオン酸-2-ヒドロキシエチルエステル、

3-(1H-ベンゾトリアゾール-1-イル)プロピオン酸-2-ヒドロキシエチルエステル、

3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)プロピオン酸-2-ヒドロキシエチルエステル、

3-イミダゾール-1-イルプロピオン酸-2-ヒドロキシプロピルエステル、及び

3-(2-メチルイミダゾール-1-イル)プロピオン酸-2-ヒドロキシエチルエステル、

である。

【0077】

本発明の第5の側面による好ましい変型において、ポリイソシアナートは、ジオール、ジアミン、ジカルボン酸及び／又はモノヒドロキシモノカルボン酸であってもよい架橋剤ともまた反応する。架橋剤は、好ましくは反応性のOH、NH<sub>2</sub>及びCOOH基の間に少なくとも8個の炭素原子の鎖を含む。この鎖は、またアミド、エーテル、チオエーテル、エステル（即ち、OCO）及び／又はウレタン基を含んでいてもよい。好ましくは、本発明の第5の側面の架橋剤は、200

以上、そして特に750ないし4000の分子量を有する。

【0078】

好ましくは、ポリイソシアナート中のイソシアナート基の40ないし80%が、POAC化合物又はTPOACアルコール及び架橋剤と反応する。イソシアナート基の20ないし60%が、改質剤P-Q-Wと反応することも、また好ましい。

【0079】

本発明の先に記載した側面のように、ウレタン分散剤中に残存するイソシアナート基を、アミン及びn-ブタノールのようなアルコールとの反応によって除去してもよい。

【0080】

本発明の第6の側面によれば、(a)二つ又はそれ以上のイソシアナート基を含むポリイソシアナート、(b)イソシアナート基と反応する二つ又はそれ以上の基を含む有機化合物、(c)POAC鎖又はTPOACアルコールを含む化合物をいっしょに反応させることによって得ることができる、ポリウレタン分散剤が提供される。

【0081】

ポリイソシアナート(a)は、脂肪族又は脂環族であってもよいが、しかし好ましくは芳香族である。例は、ヘキサメチレンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、4, 4<sup>1</sup>-ジフェニルメタンジイソシアナート、2, 4-トリレンジイソシアナート及び2, 6-トリレンジイソシアナートであり、その混合物を含む。

【0082】

化合物(b)は、好ましくは少なくとも二つのヒドロキシ及び／又は第1若しくは第2アミノ基を含む。例は、トリメチロールプロパン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンであるが、しかし特にイソシアナートと反応する二つの基を含む化合物例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタン-1, 3-ジオール、ブタン-1, 4-ジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール及び1, 10-デカンジオールのような脂肪族ジオール

である。他の好ましい化合物は、エチレンジアミン、1, 3-プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1, 12-ジアミノドデカン及び式  $VNH(CH_2)_3NH_2$  ( $V$ は獣脂のような長鎖の脂肪族) の化合物のような、脂肪族ジアミンである。化合物 (b) のその他の例は、エタノールアミン、 $\beta$ -ヘキサデシルアミノエタノールのようなアミノアルコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコールのようなエーテル基を含むジオール及びエトキシ化脂肪族アミンである。

#### 【0083】

化合物 (a)、(b) 及び (c) は、いっしょに同時に反応させてもよく、又は最初に (a) と (b) 又は (a) と (c) を反応させることにより連続的に反応させてもよい。好ましくは、(a) は、最初に (c) と、次いで (b) と反応させる。このような反応の産物が、なお未反応のイソシアナート基を含む場合、これらは、メタノール又はエチルアミンのような簡単なアルコール又はアミンと反応させてもよい。

#### 【0084】

好ましくは、1ないし10、そして特に1.5ないし3分子の化合物 (a) を化合物 (c) のそれぞれの分子と反応させる。化合物 (b) の量は、なお残存するイソシアナート基の数に当量であることが好ましい。反応は溶剤中で、所望によりジアザビスクロオクタンのような触媒の存在下で行ってもよい。

#### 【0085】

POAC鎖又はTPOACアルコールは、好ましくは重合停止剤の存在下、不活性雰囲気中で、そして好ましくはエステル化触媒の存在下で、ヒドロキシカルボン酸又はそのラク톤をいっしょに加熱することによって容易に調製される。反応は、出発物質或いはPOAC化合物又はTPOACアルコールと反応しない不活性溶剤の存在下で行ってもよい。好ましくは反応は、溶剤の存在なしで行われる。典型的にはこの反応の温度は、120ないし180℃の間である。

#### 【0086】

エステル化触媒の例は、チタン酸テトラブチルのようなチタン酸テトラアルキル、酢酸亜鉛のような有機酸の亜鉛塩、オクタン酸スズのような有機酸のスズ塩

、ジルコニウムイソプロポキシドのような脂肪族アルコールのジルコニウム塩、トルエンスルホン酸又はトリハロ酢酸のような有機強酸、例えばトリフルオロ酢酸である。

#### 【0087】

ポリイソシアナートに関係する全ての反応は、当技術で既知のいかなる方法によって行ってもよい。従って、これらは脂肪族又は芳香族炭化水素、エーテル及びアミドのような不活性溶剤の存在下で行ってもよい。特定の溶剤の例は、キシレン、ジオキサン及びジメチルホルムアミドである。イソシアナート基に関係する反応もまた、ジブチルジラウリルスズ、アセチルアセトン鉄又はトリエチレンジアミンのような触媒の存在下で行ってもよい。

#### 【0088】

本明細書中で先に記載したように、分散剤は、有機媒体中に粒子状固体を分散するために特に有用である。

本発明の更なる側面によれば、粒子状固体及び本分散剤を含む組成物が提供される。

#### 【0089】

本発明のなお更なる側面によれば、本分散剤、粒子状固体及び有機媒体を含む分散物が提供される。

分散物中に存在する固体は、いかなる無機又は有機の固体物質であってもよく、これは関係する温度で有機媒体中に実質的に不溶であり、そして微細に分割された形でその中に安定することが所望される。

#### 【0090】

適当な固体の例は、溶剤インク用の顔料；塗料及びプラスチック物質用の顔料、増量剤及び充填剤；染料、特に分散染料；溶剤染浴用の蛍光増白剤及び織物用助剤；インク及びその他の溶剤塗布系；油基剤及び逆乳化の掘削用泥水用の固体；ドライクリーニング流体中の汚れ及び固体粒子；粒子状セラミック物質；磁性物質及び磁気記録用媒体、並びに有機媒体中の分散物として適用される殺生物剤、農薬及び医薬である。

#### 【0091】

好ましい固体は、例えば、Colour Index (1971) の第3版、及び以降の改定、並びにその補足中の“顔料 (Pigments)” と表記された章に記載された顔料の認識された群のいずれもの顔料である。無機顔料の例は、二酸化チタン、酸化亜鉛、プルシアンブルー、硫化カドミウム、酸化鉄、パーミリオン、ウルトラマリン、及びクロム酸塩、モリブデン酸塩を含むクロム顔料、並びに混合されたクロム酸塩及び鉛、亜鉛、バリウム、カルシウムの硫化物、並びにその混合物及び改変物であり、これらはプリムローズ、レモン、ミドル、オレンジ、スカーレット、クロム赤の名前で黄緑から赤の顔料として商業的に入手可能である。有機顔料の例は、アゾ、ジアゾ、縮合アゾ、チオインジゴ、インダントロン、イソインダントロン、アントラントロン (anthanthrone)、アントラキノン、イソベンズアントロン、トリフェンジオキサジン、キナクリドン (quinacridone) 及びフタロシアニン系列、特に銅フタロシアニン及びその核をハロゲン化した誘導体、そして更に酸性、塩基性及び媒染染料のレーキからのものである。カーボンプラックは、厳密に無機物であるが、その分散の特性において有機顔料と同様にふるまう。好ましい有機顔料は、フタロシアニン、特に銅フタロシアニン、モノアゾ、ジアゾ、インダントロン、アントラントロン (anthranthrone)、キナクリドン及びカーボンプラックである。

#### 【0092】

その他の好ましい固体は：タルク、白土、シリカ、バライト、チョークのような増量剤及び充填剤；アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニア、窒化ケイ素、窒化ホウ素、炭化ケイ素、炭化ホウ素、混合ケイ素-アルミニウム窒化物及び金属チタン酸塩のような粒子状セラミック物質；遷移金属、特に鉄及びコバルトの磁性酸化物、例えばガンマー  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  及びコバルト添加酸化鉄、酸化カルシウム、フェライト、特にバリウムフェライトのような粒子状磁性物質；及び金属粒子、特に金属鉄、ニッケル、コバルト及びこれらの合金；及び殺カビ剤、フルトリアフェン (flutriafen)、カルペンダジン (carbendazim)、クロロタロニル (chlorothalonil) 及びマンコゼブ (mancozeb) のような農薬である。

## 【0093】

本発明の分散物中に存在する有機媒体は、好ましくは極性の有機媒体又は実質的に非極性の芳香族炭化水素又はハロゲン化炭化水素である。有機媒体に関する“極性”の用語は、Crowley等によるJournal of Paint Technology, Vol. 38, 1966, の269ページの、“Three Dimensional Approach to Solubility”と題する文献に記載されているような中程度から強い結合を形成することが可能な有機液体又は樹脂を意味する。上記文献に定義されているように、一般的に、このような有機媒体の水素結合数は5以上である。

## 【0094】

適当な極性有機液体の例は、アミン、エーテル、特に低級アルキルエーテル、有機酸、エステル、ケトン、グリコール、アルコール及びアミドである。このような中程度に、強力に水素結合する液体の数多くの特定な例は、Ibert Mellanによる“Compatibility and Solubility”（1968年Noyes Development Corporationにより刊行）と題する本の39-40ページの表2.14で与えられており、そしてこれらの液体は全て本明細書中で使用されているような極性有機液体の用語の範囲に入る。

## 【0095】

好ましい極性有機液体は、ジアルキルケトン、アルカンカルボン酸のアルキルエステル、及びアルカノールであり、特にこのような液体は、合計6個以下の炭素原子を含んでいる。好ましい及び特に好ましい液体の例として、記載してよいものは、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、メチルイソアミルケトン、メチルn-アミルケトン、及びシクロヘキサノンのようなジアルキル及びシクロアルキルケトン；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、ギ酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピル酢酸メトキシ及び酪酸エチルのようなアルキルエステル；エチレングリコール、2-エトキシエタノール、3-メトキシプロピルプロパノール、3-エトキシプロピルプロパノール、酢酸2-ブトキ

シエチル、酢酸3-メトキシプロピル、酢酸3-エトキシプロピル及び酢酸2-エトキシエチルのようなグリコール並びにグリコールエステル及びエーテル；メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール及びイソブタノールのようなアルカノール並びにジエチルエーテル及びテトラヒドロフランのようなジアルキル及び環状エーテルである。

#### 【0096】

単独で又は前記の極性溶剤との混合物中のいずれかで使用してもよい実質的に非極性の有機液体は、トルエン及びキシレンのような芳香族炭化水素、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン及びホワイトスピリットのような高沸点溜出油のような脂肪族炭化水素、並びにトリクロロエチレン、ペルクロロエチレン及びクロロベンゼンのようなハロゲン化脂肪族及び芳香族炭化水素である。

#### 【0097】

本発明の分散物の形態の媒体として適当な極性樹脂の例は、塗料及びインクのような各種の適用に使用されるインク、塗料及びチップの調製に適したような皮膜形成樹脂である。このような樹脂の例は、ベルサミド (Versamid) (商標) 及びオルファミド (Wolfamid) (商標) のようなポリアミド、並びにエチルセルロース及びエチルヒドロキシエチルセルロースのようなセルロースエーテルを含む。塗料用樹脂の例は、短油アルキド／メラミン-ホルムアルデヒド、ポリエステル／メラミン-ホルムアルデヒド、熱硬化性アクリル酸／メラミン-ホルムアルデヒド、長油アルキド並びにアクリル酸及び尿素／アルデヒドのような多媒体樹脂を含む。

#### 【0098】

所望する場合、分散物は他の成分、例えば、樹脂（これらが既に有機媒体を構成していない場合）結合剤、流動化剤 (GB-A-1508576 及び GB-A-2108143 に記載されているような)、抗沈降剤、可塑剤、標識剤及び保存剤を含んでもよい。

#### 【0099】

分散物は、正確な量は固体の特性によるが、典型的には5ないし95重量%の固体を含み、そして量は固体の特性並びに固体及び有機媒体の相対的な密度に依

存する。例えば、固体が有機顔料のような有機物質である分散物は、好ましくは15ないし60重量%の固体を含むが、固体が無機顔料、充填剤又は増量剤のような無機物質である分散物は、分散物の全重量に基づき、好ましくは40ないし90重量%の固体を含む。

#### 【0100】

分散物は、分散物を調製するために知られたいかなる慣用的な方法で得てもよい。従って、固体、有機媒体及び分散剤はいかなる順序で混合してもよく、混合物は次いで機械的処理、例えばボールミル、ビード (b e a d) ミル、グラベル (g r a v e l) ミル又はプラスチック用ミルに掛けて、分散物が形成されるまで固体の粒子を適当な大きさに減少する。別の方法として、固体は、その粒子の大きさを減少するために独立に、又は有機媒体若しくは分散剤のいずれかとの混合物として処理されてもよく、次いで他の成分又は複数の成分を加え、そして混合物を攪拌して、分散物を得る。

#### 【0101】

組成物が乾燥した形態で要求される場合、液体媒体は好ましくは揮発性であり、蒸発のような簡単な分離方法で、粒子状固体から容易に除去される。然しながら、分散物は液体媒体を含むことが好ましい。

#### 【0102】

乾燥組成物が本質的に分散剤及び粒子状固体からなる場合、粒子状固体の重量に基づいて、好ましくは少なくとも0.2%、更に好ましくは少なくとも0.5%、そして特に少なくとも1.0%の分散剤を含む。好ましくは、乾燥組成物は、粒子状固体の重量に基づいて、100%以下、好ましくは50%以下、更に好ましくは20%以下、そして特に10%以下を含む。

#### 【0103】

本明細書中に先に記載したように、本発明の分散剤は、粒子状固体及び皮膜形成樹脂結合剤の両者の存在下で、粒子状固体が液体媒体中で練られる練り顔料を調製するために特に適する。

#### 【0104】

従って、本発明のなお更なる側面によれば、粒子状固体、本分散剤及び皮膜形

成樹脂を含む練り顔料が提供される。

典型的には、練り顔料は、練り顔料の全重量に基づいて、20ないし70重量%の粒子状固体を含む。好ましくは、粒子状固体は、練り顔料の30%以上、そして特に50重量%以上である。

#### 【0105】

練り顔料中の樹脂の量は、広い範囲で変更できるが、しかし好ましくは練り顔料の連続/液体相の、10%以上、そして特に20重量%以上である。好ましくは、樹脂の量は練り顔料の連続/液体相の50%以下、そして特に40%以下である。

#### 【0106】

練り顔料中の分散剤の量は、粒子状固体の量にもよるが、しかし練り顔料の0.5ないし5重量%である。

本発明の分散剤を含む分散物及び練り顔料は、塗料、特に高固体塗料、インク、特にフレクソ印刷、グラビア及びスクリーン印刷インク、並びに非水性窯業処理、特にテープ被覆、ドクター刃、押し出し及び注入成型型式の工程での使用に特に適している。

#### 【0107】

本発明の分散剤は、 $\epsilon$ -カプロラクトンから誘導された既知の分散剤に対して利益を示す。特に、これらは溶剤のような有機媒体に優れた溶解性を示し、そして長期間4℃で貯蔵した場合、分離又は結晶化しない。低温で貯蔵した場合、-24℃で分離が起きることもあるが、しかし4-10℃に温めると分散剤は容易に再溶解する。塗料及び絵画用インクに組み込まれた場合、本発明の分散剤は、得られた塗料又はインクにより高い光沢示度及びより低い曇り値を生じさせる。

#### 【0108】

本発明は、以下の実施例によって更に例示されるが、異なって示されない限り、全ての量の表示は重量部である。

#### 実施例

##### アルキル $\epsilon$ -カプロラクトン中間体の調製

##### ラクトン-1    4-及び6-メチル $\epsilon$ -カプロラクトン

3-メチルシクロヘキサノン (10部、0.089M、Aldrichから入手) を、ジクロロメタン (400ml) 中に溶解し、そして重炭酸ナトリウム (37部) を、窒素雰囲気下の18-20℃で、激しく攪拌しながら分割して加えた。次いでジクロロメタン (100ml) 中の3-クロロペルオキシ安息香酸 (24.17部、0.098M、Flukaから入手) の懸濁物を、外部から冷却して、温度を20℃より低く維持しながら10分間にわたって加え、そして攪拌により18-20℃で更に4時間反応を継続した。次いで反応混合物を、亜硫酸ナトリウムの10%水溶液 (2×250ml)、続いて水 (2×250ml) と震盪し、そして次いで無水の硫酸マグネシウムで乾燥した。溶剤を蒸発後、4-及び6-メチルε-カプロラク톤の混合物を薄黄色の油状物として得た (8部)。

#### 【0109】

##### ラクトン-2 3-及び7-メチルε-カプロラクトン

これは、3-メチルシクロヘキサノンの代わりに、同重量の2-メチルシクロヘキサノン (Aldrichから入手) を使用した以外は、ラクトン1に記載したと同じ方法で調製した。産物を、透明な油状物 (8部) として得て、そして主として7-メチルε-カプロラクトン (95%) である。

#### 【0110】

##### ラクトン-3 5-メチルε-カプロラクトン

これは、3-メチルシクロヘキサノンの代わりに、4-メチルシクロヘキサノン (50部、0.445m、Aldrichから入手) を使用し、ジクロロメタン (1500ml)、重炭酸ナトリウム (8.1部、1.0M) 及び3-クロロペルオキシ安息香酸 (123部、0.5M) を適当に増加した以外は、ラクトン1と同様な方法で調製した。反応温度は、一貫して10℃より低く維持した。5-メチルε-カプロラク톤を、透明な黄色の油状物として得た (49部)。

#### 【0111】

##### ラクトン-4 5-tertブチルε-カプロラクトン

これは、3-メチルシクロヘキサノン及びラクトン1に記載した量の代わりに、4-tertブチルシクロヘキサノン (10部、0.065m、Aldrich

hから入手)、3-クロロペルオキシ安息香酸(17.5部、0.0713M)、重炭酸ナトリウム(11.5部、0.143M)及びジクロロメタン(750ml)を使用した以外は、ラクトン1と同様な方法で調製した。産物を油状物として得た(10.2部)。

#### 【0112】

ラクトン-5 4, 6, 6-及び4, 4, 6-トリメチルε-カプロラクトン  
3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノン(10部、0.071M、Flukaから入手)をジクロロメタン(200ml)に溶解した。3-クロロペルオキシ安息香酸(30.6部、0.142M)を攪拌しながら分割して加え、そして反応混合物を外部から5℃より低く冷却した。トリフルオロ酢酸(8部、0.071M、Flukaから入手)を、0-5℃で攪拌しながら滴下により30分にわたって加え、そして反応物を更に20時間攪拌し、温度を18-20℃に上昇させた。

#### 【0113】

次いで反応物を亜硫酸ナトリウムの10w/w%水溶液(50ml)中に注ぎ、そして静置させた。溶剤層を分離し、そして亜硫酸ナトリウム10%水溶液(2×50ml)、炭酸カリウム10w/w%水溶液(3×50ml)及び水(2×50ml)と震盪した。最後に、溶剤相を無水の硫酸ナトリウムで乾燥し、そして溶剤を蒸発した。産物を透明な無色の油状物として得た(11部)。

#### 【0114】

##### 中間体の調製

ポリウレタン分散剤の製造に使用される中間体の調製について記載した説明において、かっこ内の数字は、出発物質のモル比を示す。

#### 【0115】

##### TPOACアルコールの調製

TPOAC1 BuO ε-cap δ-val (1:9:3.5)

n-ブタノール(2.22部、0.03M、Fisherから入手)、ε-カプロラクトン(30.82部、0.27M、Aldrichから入手)及びδ-バレロラクトン(10.51部、0.105M、Flukaから入手)を、窒素

中で130℃で攪拌した。酪酸ジルコニウム（0.3部、BuOH中に80%、Fluorchemから入手）を加え、温度を175℃に上げ、そしてこの温度で6時間維持した。産物を透明な粘性の液体として得た（39部）。

【0116】

TPOAC2 BuO  $\epsilon$ -cap (1:12.6)

これは、n-ブタノール（4.9部、0.066M）、 $\epsilon$ -カプロラクトン（95.1部、0.83M）、及び酪酸ジルコニウム（0.2部）を使用した以外は、TPOAC1と同一の方法で製造した。産物を透明な粘性の液体として得たが、冷却によりワックスを形成した（94部）。

【0117】

TPOAC3 OcO  $\epsilon$ -cap  $\delta$ -val (1:10:5)

これは、n-オクタノール（4.56部、0.035M、Aldrichから入手）、 $\epsilon$ -カプロラクトン（40部、0.35M）、 $\delta$ -バレロラクトン（17.54部、0.175M）及び酪酸ジルコニウム（0.3部）を使用して、TPOAC1と同様の方法で調製した。冷却によって、産物を透明な淡褐色の粘性の液体として得た（51部）。

【0118】

TPOAC4 OcO  $\epsilon$ -cap (1:15)

これは、オクタノール（7.2部、0.0553M）、 $\epsilon$ -カプロラクトン（92.8部、0.82M）及び酪酸ジルコニウム（0.2部）を使用した以外は、TPOAC3と同一の方法で調製した。産物をベージュ色のワックスとして得た（95部）。

【0119】

TPOAC5 Dod  $\epsilon$ -cap  $\delta$ -val (1:3:2)

これは、ドデカノール（20部、0.107M、Aldrichから入手）、 $\epsilon$ -カプロラクトン（36.74部、0.322M）及び $\delta$ -バレロラクトン（21.5部、0.215M）を使用した以外は、TPOAC1と同一の方法で調製した。産物を透明な液体として得た（71部）。

【0120】

TPOAC 6    D o d     $\epsilon$ -c a p (1 : 5)

これは、ドデカノール (20.8部、0.112M) 及び単独のラクトンとして  $\epsilon$ -カプロラクトン (63.84部、0.56M) を使用した以外は、TPOAC 5 と同一の方法で調製した。産物を透明な粘性の液体として得たが、これは冷却により白色のワックスとなった (79部)。

## 【0121】

TPOAC 7    B u     $\epsilon$ -c a p     $\delta$ -v a l (1 : 8 : 4.6)

これは、*n*-ブタノール (4部、0.054M)、 $\epsilon$ -カプロラクトン (49.28部、0.43M) 及び  $\delta$ -バレロラクトン (24.85部、0.248M) を使用した以外は、TPOAC 1 と同一の方法で調製した。産物を透明な粘性の液体として得た (70部)。

## 【0122】

TPOAC 8    E H     $\epsilon$ -c a p     $\delta$ -v a l (1 : 5.6 : 2)

2-エチルヘキサン-1-オール (EH、10.4部、0.08M、Aldrich から入手)、 $\epsilon$ -カプロラクトン (51.04部、0.45M) 及び  $\delta$ -バレロラクトン (20.46部、0.2M) を、窒素下の130℃で攪拌した。酪酸ジルコニウム (0.3部) を加え、そして反応物を175-180℃で6時間攪拌した。産物をベージュ色のワックスとして得た (77部)。

## 【0123】

TPOAC 9    E H     $\epsilon$ -c a p (1 : 7.6)

2-エチルヘキサン-1-オール (EH、10.4部、0.081M、Aldrich から入手) 及び  $\epsilon$ -カプロラクトン (69.6部、0.61M、Aldrich から入手) を、窒素下の140℃で攪拌した。酪酸ジルコニウム (0.3部) を加え、そして反応物を175-180℃で6時間攪拌した。産物を透明な粘性の液体として得たが、冷却により白色のワックスとなった (76部)。

## 【0124】

以下のTPOACアルコールを、TPOAC 1 と同様の方法で調製した。かつこ内の数字は、成分のモル比を示す。 $\epsilon$ -c a p は、 $\epsilon$ -カプロラクトンであり、そして  $\delta$ -v a l は、 $\delta$ -バレロラクトンである。

TPOAC10 MeO PEG550/ $\epsilon$ -cap 7-Me  $\epsilon$ -cap (1:6:2.8)

MeO PEG550は、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルであり、MW550はFlukaから入手、そして7-Me  $\epsilon$ -capはラクトン2である。

TPOAC11 MeO PEG550/ $\epsilon$ -cap (1:8.8)

TPOAC12 MeO PEG550/ $\epsilon$ -cap/ $\delta$ -val (1:6:2.8)

TPOAC13 PFD/EH/ $\epsilon$ -cap/7-Me  $\epsilon$ -cap (1:9.6:150:21)

PFDはペルフルオロデカン-1-オールでFlukaから入手、EHは2-エチルヘキサノールでAldrichから入手、そして7-Me  $\epsilon$ -capはラクトン2である

TPOAC14 PFD/EH/ $\epsilon$ -cap (1:9.6:171)

TPOAC15 DD/ $\epsilon$ -cap/ $\delta$ -val (1:3:1)

DDはドデカン-1, 12-ジオールでAldrichから入手

TPOAC16 DD/ $\epsilon$ -cap (1:4)

TPOAC17 PE/ $\epsilon$ -cap/4/6-Me  $\epsilon$ -cap (1/6.3/2)

PEは2-フェニルエタノールでFlukaから入手、そして4/6-Me  $\epsilon$ -capはラクトン1である

TPOAC18 PE/ $\epsilon$ -cap (1/8.3)

TPOAC19 PE/ $\epsilon$ -cap/ $\delta$ -val (1/6.3/2)

TPOAC20 PE/ $\epsilon$ -cap/7-Me  $\epsilon$ -cap (1/7.3/1.2)

TPOAC21 No/ $\epsilon$ -cap/ $\delta$ -val (1/30/12.5)

Noはノナン-1-オールでAldrichから入手

TPOAC22 No/ $\epsilon$ -cap (1/42.5)。

【0125】

ジオール架橋剤の調製

ジオール1 Bu-ジオール  $\epsilon$ -cap  $\delta$ -val (1:5.7:3)

ブタン-1, 4-ジオール (4.5部、0.046M、Aldrichから入手)、 $\epsilon$ -カプロラクトン (29.8部、0.261M) 及び $\delta$ -バレロラクトン (13.75部、0.137M) を、窒素下の130℃で撹拌した。酪酸ジルコニウム (0.21部) を加え、そして反応物を窒素下の170℃で6時間撹拌した。冷却して、産物を透明な粘性の液体として得た (41部)。

## 【0126】

ジオール2 Bu-ジオール  $\epsilon$ -cap (1:8.7)

これは、45.5部の $\epsilon$ -カプロラクトンを単独のラクトンとして使用した以外は、ジオール1と同一の方法で調製した。産物を透明な粘性の液体として得たが、冷却により白色のワックスを形成した (46部)。

## 【0127】

ジオール3 DD  $\epsilon$ -cap  $\delta$ -val (1:6:2.8)

これは、ドデカン-1, 12-ジオール (DD、11.76部、0.058M、Aldrichから入手)、 $\epsilon$ -カプロラクトン (39.8部、0.35M) 及び $\delta$ -バレロラクトン (16.29部、0.163M) を使用した以外は、ジオール1と同一の方法で調製した。産物をワックス状の固体として得た (61部)。

## 【0128】

ジオール4 DD  $\epsilon$ -cap (1:8.8)

これは、58.24部の $\epsilon$ -カプロラクトンを単独のラクトンとして使用した以外は、ジオール3と同一の方法で調製した。産物を白色のワックスとして得た (65部)。

## 【0129】

二酸架橋剤の調製

ジアシッド1 PEG1000 MA (1:2)

ポリエチレングリコール (PEG1000、125部、0.125M、Aldrichから入手)、無水マレイン酸 (24.5部、0.25M、Aldrich

hから入手)及び酢酸メトキシプロピル(16.61部)を、窒素下の150℃で8時間攪拌した。産物を、88.79mg KOH/gmの酸価を持つ黄褐色の粘性の液体として得たが、冷却により黄褐色のワックスとなった(150部)。

### 【0130】

#### 一酸架橋剤の調製

##### モノアシッド1 PEG1000/PA(1:1)

ポリエチレングリコール(75部、PEG1000、0.075M、Aldrichから入手)、及び無水フタル酸(11.1部、0.075M、Aldrichから入手)を、窒素下の150℃で8時間攪拌し、その時酸価は49.88mg KOH/gmであった。産物を透明の粘性の液体として得たが、冷却により白色のワックスとなった(81部)。

### 【0131】

##### モノアシッド2 PEG1000/TCPA(1:1)

ポリエチレングリコールMW1000(PEG1000、60部、0.06M、Flukaから入手)及び無水テトラクロロフタル酸(TPCA、17.1部、0.06M、Aldrichから入手)を、窒素下の150℃で4.5時間攪拌した。産物を46.45mg KOH/gmの酸価を持つ、黄色の液体として得たが、冷却により淡黄色のワックス状固体となった。

### 【0132】

#### モノアミン改質剤の調製

##### モノアミン改質剤1 PI/HEA(1:1)

2-フェニル-2-イミダゾリン(14.62部、0.1M、Aldrichから入手)及びアクリル酸2-ヒドロキシエチル(11.61部、0.1M、Aldrichから入手)を、窒素シール下の20℃で攪拌した。反応物を攪拌しながら30℃に加熱した時、温度は発熱反応により67℃に上昇した。次いで反応物を70℃で2.5時間攪拌した。冷却により、産物を透明な黄色の油状物として得た(24部)。

### 【0133】

#### ポリウレタン分散剤の調製

実施例1 BuO  $\epsilon$ -cap  $\delta$ -val (1:9:3.5) / デスモジュールN / PEG1000 / 3-アミノプロパノール

TPOAC1 (18.29部、0.0126M)、デスモジュールN (8.8部、0.0138M、酢酸エチレングリコール/キシレン中の75%溶液、Bayerから入手)、キシレン (23.3部) 及びジブチルジラウリルスズ (0.01部) を、窒素下の80℃で1.5時間攪拌した。キシレン (41.3部) 中のポリエチレングリコール (PEG1000、3部、0.003M、Aldrichから入手) を加え、そして反応物を窒素下の80℃で更に1.5時間攪拌した。最後に、キシレン (3.2部) 中の3-アミノプロパノール (1.5部、0.02M、Aldrichから入手) を加え、そして80℃で更に2時間反応を継続した。冷却によって、産物をキシレン中に32%の固体含有率を有する、わずかに曇った粘性の液体 (95部) として得た。これが分散剤1である。

【0134】

比較実施例A BuO  $\epsilon$ -cap (1:12.6) / デスモジュールN / PEG1000 / 3-アミノプロパノール

これは、TPOAC1の代わりに、TPOAC2 (18.9部、0.125M) を使用した以外は、実施例1の分散剤1と同一の方法で調製した。産物をキシレン中に32%の固体含有率を有する、透明な粘性の液体 (95部) として得た。これが分散剤Aである。

【0135】

実施例2 OcO  $\epsilon$ -cap  $\delta$ -val (1:10:5) / デスモジュールIL / Bu-ジオール  $\epsilon$ -cap  $\delta$ -val (1:5.7:3) / 4-(2-アミノエチル) ピリジン

TPOAC3 (10.53部)、デスモジュールIL (酢酸エチル中の51%溶液として16.1部、Bayerから入手) を、酢酸エチルグリコール/キシレン (1:1) (20部) 中で、そして窒素シール下の20℃で攪拌した。ジブチルジラウリルスズ (0.01部) を加え、そして反応物を20℃で2時間攪拌した。次いで、ジオール1 (3.67部) をキシレン (17.1部) に溶解して加え、そして20℃で2時間反応を継続した。キシレン (10部) 及び4-(2

ーアミノエチル) ピリジン (2部、TCIから入手) をジイソブチルケトン (10部) に溶解して加えた。最後に、反応物を50℃で1時間加熱した。産物、分散剤2を淡黄色の、そして23重量%の固体含有率を有する液体 (100部) として得た。

### 【0136】

比較実施例B OcO ε-cap (1:15) / デスモジュールIL / Bu  
ジオール ε-cap (1:8.7) / 4-(2-エチルアミノ) ピリジン

これは、TPOAC3及びジオール1の代わりに、TPOAC4 (11部) 及びジオール2 (3.8部) を使用した以外は、実施例2の分散剤2と同一の方法で調製した。産物、分散剤Bを、淡黄色の、そして23重量%の固体含有率を有する液体 (102部) として得た。

### 【0137】

実施例3 Dod ε-cap δ-val (1:3:2) / デスモジュール  
IL / PEG1000 PA (1:1) / 2-アミノ-4-メチルピリジン

TPOAC5 (19.77部)、デスモジュールIL (酢酸エチル中の51%溶液として31.5部、Bayerから入手)、モノアシッド1 (6.02部) 及びオクタン酸スズ (0.02部、Elementisから入手) を、酢酸ブチル (20部) 及び酢酸メトキシプロピル (20部) 中で、窒素シール下の70℃で2時間攪拌した。N-メチルピロリジン (13.51部) に溶解した2-アミノ-4-メチルピリジン (2.71部、Flukaから入手) を加え、そして反応物を窒素下の70℃で1時間攪拌した。最後に、n-ブタノール (2部) を加えて、いかなる残存するイソシアナート基をも不活性化し、そして窒素下の70℃で更に1時間反応を継続した。冷却により、産物を39.54重量%の固体含有率の透明な液体 (90部) として得た。これは分散剤3である。

### 【0138】

比較実施例C Dod ε-cap (1:5) / デスモジュールIL / PEG  
1000 PA (1:1) / 2-アミノ-4-メチルピリジン

これは、TPOAC5の代わりに、TPOAC6 (20.53部) を使用した以外は、実施例3の分散剤3と同一の方法で調製した。産物、分散剤Cを、39

．54重量%の固体含有率の、わずかに曇った淡黄色の液体（90部）として得た。

【0139】

実施例4 Dod  $\epsilon$ -cap  $\delta$ -val (1:3:2) / デスモジュール N / PEG1000 / 3-アミノプロパノール

TPOAC5 (9.18部)、デスモジュールN (8.8部、Bayerから入手) 及びキシレン (23.3部) を、ジブチルジラウリルスズ (0.01部) と、窒素下の80℃で2時間攪拌した。ポリエチレングリコール (PEG1000、3部、Aldrichから入手) をキシレン (41.3部) と共に加え、そして反応物を窒素下の80℃で2時間攪拌した。最後に、3-アミノプロパノール (1.5部、Aldrichから入手) をキシレン (3.2部) と共に加え、そして反応物を80℃で更に2時間攪拌した。冷却により、産物を、キシレン中の固体含有率25%の、透明な溶液として得た。この溶液を濃縮して、キシレン中の固体含有率30重量%を得た。この濃縮物が、分散剤4である。

【0140】

比較実施例D Dod  $\epsilon$ -cap (1:5) / デスモジュール N / PEG1000 / 3-アミノプロパノール

これは、TPOAC5の代わりに、TPOAC6 (9.52部) を使用した以外は、実施例4の分散剤4と同一の方法で調製した。産物を、キシレン中の25%の固体含有率を持つ、透明な液体として得た。実施例4と同様に、これを濃縮して、キシレン中の固体含有率30重量%を得た。この濃縮物が、分散剤Dである。

【0141】

実施例5 Dod  $\epsilon$ -cap  $\delta$ -val (1:3:2) / デスモジュール IL / PEG1000 MA (1:2) / 3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール

TPOAC5 (11.66部)、デスモジュールIL (酢酸エチル中の51%溶液として31.5部、Bayerから入手)、酢酸ブチル (15部)、酢酸メトキシプロピル (14部)、ジアシッド1 (5.32部) 及びオクタン酸スズ (

0.02部、Elementisから入手)を、窒素下の70℃で2時間撹拌した。50℃に冷却後、3-アミノ-1,2,4-トリアゾール(1.68部、Aldrichから入手)をN-メチルピロリジン(9.53部)に溶解して加え、そして窒素下の50℃で更に1時間撹拌した。最後に、n-ブタノール(3.37部)を加えて、窒素下の50℃で更に1時間撹拌することによって、いかなる残存するイソシアナート基をも不活性化した。冷却によって、産物、分散剤5を、淡黄色の、そして37重量%の固体含有率を有する液体(85部)として得た。

#### 【0142】

比較実施例E    D o d   ε - c a p (1:5) / デスモジュール I L / P E G  
1000    M A (1:2) / 3-アミノ-1,2,4-トリアゾール

これは、TPOAC5の代わりに、TPOAC6(12.11部)を使用した以外は、実施例5の分散剤5と同一の方法で調製した。冷却により、産物、分散剤Eを、淡黄色の、そして再度37重量%の固体含有率を有する液体(85部)として得た。

#### 【0143】

実施例6ないし10及び比較実施例FないしJ

分散剤1ないし5及びAないしEの溶剤濃縮物のアリコート(10部)を、20℃、4℃で5日間、及び-10℃で5日間それぞれ貯蔵し、そして分離について目視で検査した。-10℃で5日間貯蔵した試料は、更に20℃に戻された後も検査した。結果は以下の表1に示す。

#### 【0144】

【表1】

表1

実施例／ 比較実施例	分散剤	溶液の外観			
		20℃	4℃で 5日後	-10℃で 5日後	-10℃で5日後 20℃に戻す
6	1	透明	透明	透明	透明
F	A	透明	透明	少数の結晶	透明
7	2	透明	透明	透明	透明
G	B	透明	透明	結晶	透明
8	3	透明	透明（ゲル）	結晶	透明
H	C	透明	結晶	結晶	透明
9	4	透明	透明	透明	透明
I	D	透明	少数の結晶	結晶	透明
10	5	透明	透明（わずかなゲル）	透明	透明
J	E	透明	透明（わずかなゲル）	結晶	透明

## 【0145】

## 実施例11ないし15及び比較実施例KないしO

分散剤を、酢酸メトキシプロピル／*n*-ブタノール（MPA／BuOH）の4：1混合物中に、以下の表2に示した量で、必要に応じて温めて溶解した。3mmのガラスビーズ（17部）を、クロモフタル赤A2B（1.25部、Ciba Geigyから入手）といっしょに加えた。次いで分散物を水平震盪機で16時間混練した。得られた分散物の流動性を、手で震盪して、AないしE（良好ないし不良）の任意な段階で評価した。結果を表2に示す。

## 【0146】

【表2】

表2

実施例	分散剤	分散剤の量		MPA/BuOH の量	粘度
		部	濃度		
11	1	0.60	30%	8.15	C
K	A	0.60	30%	8.15	C
12	2	0.78	23%	7.97	B/C
L	B	0.78	23%	7.97	A/B
13	3	0.45	40%	8.30	A/B
M	C	0.45	40%	8.30	A/B
14	4	0.78	23%	7.97	C
N	D	0.78	23%	7.97	C
15	5	0.45	40%	8.30	C
O	E	0.45	40%	8.30	C

## 【0147】

# 実施例16ないし20及び比較実施例PないしT

同様な分散物を、クロモフタル赤A2Bの代わりに、ノボバーム (Novoperm) 黄HR (1.5部、Hoechstから入手) を使用し、そして以下の表3に示した量の溶剤混合物を使用した以外は、実施例11ないし15に記載したように調製した。得られた粘度の評価もまた表3に示す。

【0148】

【表3】

表3

実施例	分散剤	分散剤の量		MPA/BuOH の量	粘度
		部	濃度		
16	1	0.3	30%	8.20	C
P	A	0.3	30%	8.20	C/D
17	2	0.39	23%	8.11	C/D
Q	B	0.39	23%	8.11	C
18	3	0.23	40%	8.27	C
R	C	0.23	40%	8.27	B/C
19	4	0.39	23%	8.11	C
S	D	0.39	23%	8.11	B/C
20	5	0.23	40%	8.27	B/C
T	E	0.23	40%	8.27	C

【0149】

実施例21 Oco ε-cap δ-val (1:10:5) / デスモジュールIL / モノアミン改質剤1 / n-ブタノール / PHS

TPOAC3 (21.62部、0.0122M)、デスモジュールIL (29.06部、酢酸エチル中の51%溶液として0.0334M、Bayerから入手)、酢酸ブチル (38部) 及び酢酸メトキシプロピル (10部) を、窒素を少量流しながら75℃で攪拌した。オクタン酸スズ (0.01部) を加え、そして反応物を75℃で2時間攪拌した。ポリヒドロキシステアリン酸 (PHS、4.72部、MW870、0.0054M、Zenecaから入手) を加え、そして75℃で2時間攪拌を続けた。60℃に冷却後、N-メチルピロリジン (2.5部) 中のモノアミン改質剤1 (2.5部) に溶液を、2分間にわたって攪拌しながら加えた。反応物を60℃で更に1時間攪拌し、次いでn-ブタノール (1.89部、0.0255M) を加え、そして反応物を60℃で更に1時間攪拌した。最後に、酢酸ブチルを加えて (9.11部)、38%の固体を含む、淡色の粘

性の液体（110部）として得た。これが分散剤6である。

【0150】

比較実施例U   O c o    $\epsilon$ -c a p (1:15) / デスモジュールIL / モノアミン改質剤1 / n-ブタノール / PHS

TPOAC3の代わりに、TPOAC4（22.47部、0.0122M）を使用した以外は、実施例21を繰り返した。産物を38%の固体を含む、淡色の粘性の液体（110部）として得た。これが分散剤Fである。

【0151】

実施例22   B u    $\epsilon$ -c a p    $\delta$ -v a l (1:8:4.6) / デスモジュールIL / PEG200 / AEE

TPOAC7（6.45部、0.00445M）、デスモジュールIL（5.07部、酢酸エチル中の51%溶液として0.0058M、Bayerから入手）、ジブチルジラウリルスズ（0.03部、Aldrichから）及びキシレン（6.87部）を、アルゴンシール下の80℃で2時間攪拌した。次いで、キシレン（12.9部）中の、MW200のポリエチレングリコール（PEG200、0.17部、0.00085M、Aldrichから入手）を加え、そして80℃で2時間攪拌し、そして次いで、キシレン（1.07部）中のアミノエトキシエタノール（AEE、0.5部、0.00475M、Aldrichから入手）を加え、そして80℃で攪拌しながら1時間反応を継続した。冷却によって、産物を、30%の固体を含む淡黄色の液体（30部）として得た。これが分散剤7である。

【0152】

比較実施例V   B u    $\epsilon$ -c a p (1:12.6) / デスモジュールIL / PEG200 / AEE

TPOAC7の代わりに、TPOAC2（6.73部、0.00445M）を使用した以外は、実施例22を繰り返した。産物を30%の固体を含む淡黄色の液体（30部）として得た。これが分散剤Gである。

【0153】

実施例23   E H    $\epsilon$ -c a p    $\delta$ -v a l (1:5.6:2) / デスモジュ

ールN/PPG1000/ABA

これは、TPOAC8（4.34部、0.00448M）、デスモジュールN（3.23部、酢酸エトキシグリコール/キシレン（1：1）中の75%溶液として0.0051M、Bayerから入手）、キシレン（6.07部）及びジブチルジラウリルスズ（0.03部）を使用した以外は、実施例22、分散剤7と同様な方法で製造した。80℃で2時間攪拌した後、キシレン（10.17部）中のMW1000のポリプロピレングリコール（PPG1000、0.4部、0.0004M、Aldrichから入手）を加え、そして80℃で2時間反応を継続した。最後に、N-メチルピロリドン（7.97部）中のp-アミノ安息香酸（ABA、1.03部、0.0075M、Aldrichから入手）を加え、そして反応物を80℃で1時間攪拌した。冷却後、産物を25%の固体を含む淡黄色の液体（30部）として得た。これが分散剤8である。

## 【0154】

比較実施例W EH ε-cap（1：7.6）/デスモジュールN/PPG1000/ABA

TPOAC8の代わりに、TPOAC9（4.47部、0.0045M）を使用した以外は、実施例23を繰り返した。産物を25%の固体を含む淡黄色の液体（30部）として得た。これが分散剤Hである。

## 【0155】

実施例24 MeO PEG550 ε-cap 7-Me ε-cap（1：6：2.8）/デスモジュールL/PEG1000/DIA

これは、TPOAC10（4.44部、0.0028M）、デスモジュールL（3.97部、酢酸エチル中の75%溶液として0.006M、Bayerから入手）、キシレン（6.3部）及びジブチルジラウリルスズ（0.03部）を使用した以外は、実施例22、分散剤7と同様な方法で製造した。アルゴン下の80℃で2時間攪拌した後、キシレン（11.27部）中の、MW1000のポリエチレングリコール（PEG1000、0.67部、0.00067M、Flukaから入手）を加え、そして反応物を80℃で2時間攪拌した。最後に、キシレン及びN-メチルピロリドンの2：3の混合物（5.8部）中の、ジイソプロ

パノールアミン (DIA、1.0部、0.0075M、Fisherから入手) を加え、そして反応物を80℃で更に1時間攪拌した。冷却によって、産物を、27%の固体を含む淡黄色の液体 (30部) として得た。これが分散剤9である。

#### 【0156】

比較実施例X MeO PEG550 ε-cap (1:8.8) / デスモジュールL / PEG1000 / DIA

TPOAC9の代わりに、TPOAC11 (4.33部、0.0028M) を使用した以外は、実施例24を繰り返した。産物を、27%の固体を含む曇った液体 (30部) として得た。これが分散剤Iである。

#### 【0157】

実施例25 MeO PEG550 ε-cap δ-val (1:6:2.8) / デスモジュールL / PEG1000 / DIA

TPOAC10の代わりに、TPOAC12 (4.22部、0.0028M) を使用した以外は、実施例24を再度繰り返した。産物を、27%の固体を含む曇った液体 (30部) として得た。これが分散剤10である。

#### 【0158】

実施例26 PFD EH ε-cap 7-Me ε-cap (1:9.6:150:21) / デスモジュールL / PTHF / AP

TPOAC13 (3.68部、0.0018M)、デスモジュールL (2.4部、酢酸エチル中の75%溶液として0.00365M、Bayerから入手) 及びキシレン (4.83部) を、アルゴン下の80℃で2時間攪拌した。キシレン (9.5部) 中の、MW1000のポリテトラヒドロフラン (PTHF、0.97部、0.00097M、テラタン (Terathane) 1000、Aldrichから入手) を加え、そして反応物を80℃で2時間攪拌した。最後に、N-メチルピロリドン (11.73部) 中の、3-アミノプロパノール (AP、0.27部、0.0036M、Aldrichから入手) を加え、そして反応物をアルゴン下の80℃で更に1時間攪拌した。産物を、20%の固体を含む透明な液体 (30部) として得た。これが分散剤11である。

## 【0159】

比較実施例 Y   PFD   EH    $\epsilon$ -cap (1:9.6:171) / デスモジュール L / PTHF / AP

TPOAC13の代わりに、TPOAC14 (3.63部、0.0018M) を使用した以外は、実施例26を繰り返した。産物を20%の固体を含む、透明な液体 (30部) として得た。これが分散剤Jである。

## 【0160】

実施例 27   MeO   PEG750 / デスモジュール L / DD    $\epsilon$ -cap    $\delta$ -val (1:6:2.8) / ABA

デスモジュール L (4.4部、酢酸エチル中の75%溶液として0.005M、Bayerから入手)、MW750のポリエチルグリコールモノメチルエーテル (MeO   PEG750、2.9部、0.0039M、Flukaから入手) 及びキシレン (5.1部) を、アルゴン下の80℃で2時間攪拌した。キシレン (10.87部) 中のジオール3 (1.07部、0.0009M) を加え、そして反応物を80℃で更に2時間攪拌した。最後に、N-メチルピロリドン (7.93部) 中のp-アミノ安息香酸 (ABA、1.03部、0.0075M) を加え、そして反応物を80℃で更に1時間攪拌した。産物を25%の固体を含む黄色の液体 (30部) として得た。これが分散剤12である。

## 【0161】

比較実施例 Z   MeO   PEG750 / デスモジュール L / DD    $\epsilon$ -cap (1:8.8) / ABA

ジオール3の代わりに、ジオール4 (1.1部、0.0009M) を使用した以外は、実施例27を繰り返した。産物を25%の固体を含む黄色の液体 (30部) として得た。これが分散剤Kである。

## 【0162】

実施例 28   DD    $\epsilon$ -cap    $\delta$ -val (1:3:1) / デスモジュール IL / PEG1000   TCPA (1:1) / AT / Bu

TPOAC15 (15.18部、0.024M)、デスモジュール IL (28.0部、酢酸エチル中の51%溶液として0.16M、Bayerから入手)、

酢酸ブチル (20.42部)、酢酸メトキシプロピル (24.02部) 及びオクタン酸スズ (0.01部、Elementisから入手) を、窒素下の70℃で撹拌した。モノアシッド2 (5.12部、0.004M) を加え、そして反応物を窒素下の70℃で2時間撹拌した。N-メチルピロリドン (8.4部) 中の3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール (AT、1.68部、0.02M、Aldrichから入手) を加え、そして70℃で1時間撹拌を継続した。最後に、n-ブタノール (1.34部) を加え、そして反応を70℃で更に1時間継続した。産物を25%の固体を含む透明な液体 (96部) として得た。これが分散剤13である。

### 【0163】

比較実施例AA DD  $\epsilon$ -cap (1:4) / デスモジュールIL / PEG 1000 TCPA (1:1) / AT / Bu

TPOAC15の代わりに、TPOAC16 (7.76部、0.012M) を使用し、そして更に実施例27で使用した他の反応物の半分の量を使用した以外は、実施例28を繰り返した。産物を35%の固体を含む透明な液体 (49部) として得た。これが分散剤Lである。

### 【0164】

実施例29 PE  $\epsilon$ -cap 4 / 6-Me  $\epsilon$ -cap (1:6.3:2) / デスモジュールN / エトミン (Ethomeen) S15 / AEP

TPOAC17 (4.45部、0.004M)、デスモジュールN (3.03部、酢酸エチレングリコール/キシレンの1:1混合物中の75%溶液として0.00475M、Bayerから入手)、キシレン (3.33部)、酢酸エチレングリコール (5.9部) 及びジブチルジラウリルスズ (0.01部) を、アルゴン下の50℃で2時間撹拌した。キシレン (10部) に溶解したエトミンS15 (1.23部、0.0025M、Akzo Chemieから入手) を加え、そして反応物を50℃で1時間撹拌した。最後に、N-メチルピロリドン (5部) に溶解した、4-(2-アミノエチル) ピリジン (AEP、0.5部、0.004M、TCIから入手) を加え、そして反応物を50℃で更に1時間撹拌した。産物を25%の固体を含む透明な液体 (30部) として得た。これが分散剤

14である。エトミンS15は、Akzo Chemieから入手したエトキシ化オレイルアミンである。

【0165】

比較実施例AB PE  $\epsilon$ -cap (1:8.3) / デスモジュールN / エトミンS15 / AEP

TPOAC17の代わりに、TPOAC18 (4.33部、0.004M) を使用した以外は、実施例29を繰り返した。産物を25%の固体を含む透明な液体 (30部) として得た。これが分散剤Mである。

【0166】

実施例30 PE  $\epsilon$ -cap  $\delta$ -val (1:6.3:2) / デスモジュールN / エトミンS15 / AEP

TPOAC17の代わりに、TPOAC19 (4.22部、0.004M) を使用した以外は、実施例29を繰り返した。産物を25%の固体を含む透明な液体 (30部) として得た。これが分散剤15である。

【0167】

実施例31 PE  $\epsilon$ -cap 7-Me- $\epsilon$ -cap (1:7.3:1.2) / デスモジュールN / エトミンS15 / AEP

TPOAC17の代わりに、TPOAC20 (4.49部、0.004M) を使用した以外は、実施例29を再度繰り返した。産物、分散剤16を25%の固体を含む透明な液体 (30部) として得た。

【0168】

実施例32 No  $\epsilon$ -cap  $\delta$ -val (1:30:12.5) / デスモジュールHL / PEG400 / HEP

TPOAC21 (18.9部、0.004M)、デスモジュールHL (6.3部、酢酸エチル中の60%溶液として0.0073M、Bayerから入手)、MW400のポリエチレングリコール (PEG400、0.7部、0.00175M)、酢酸エチレングリコール (15部)、キシレン (36部) 及びジブチルジラウリルスズ (0.01部) を、窒素下の50℃で2時間攪拌した。次いで、キシレン (22.19部) 中に溶解した2-(2-ヒドロキシエチル) ピリジン

(HEP、0.9部、0.0073M、Aldrichから入手)を加え、そして反応物を60℃で1時間攪拌した。産物を25%の固体を含む透明な液体(95部)として得た。これが分散剤17である。

【0169】

比較実施例AC No ε-cap (1:42.5) / デスモジュールHL / PEG400 / HEP

TPOAC21の代わりに、TPOAC22(19.6部、0.004M)を使用した以外は、実施例32を繰り返した。産物を25%の固体を含む透明な液体(95部)として得た。これが分散剤Nである。

【0170】

実施例33 OcO ε-cap δ-val (1:10:5) / デスモジュールN / DDD / DAM

TPOAC3(16.26部、0.0092M)、デスモジュールN(7.2部、酢酸エチレングリコール/キシレンの1:1混合物中の75%溶液として0.0113M、Bayerから入手)、酢酸エチレングリコール(10部)、キシレン(20部)及びジブチルジラウリルスズ(0.01部)を、窒素下の60℃で2時間攪拌した。キシレン(10部)、続いてN-メチルピロリドン(10部)に溶解した1,12-ジアミノドデカン(DDD、0.8部、0.004M、Aldrichから入手)を加えた。反応物を60℃で更に2時間攪拌した。最後に、N-メチルピロリドン(10部)に溶解したN,N-ジアリルメラミン(DAM、1.9部、0.009M、Aldrichから入手)及びキシレン(13.2部)を加え、そして反応物を70℃で1時間攪拌した。冷却により、産物を25%の固体を含む透明なゲル(96部)として得た。これが分散剤18である。

【0171】

比較実施例AD OcO ε-cap (1:15) / デスモジュールN / DDD / DAM

TPOAC3の代わりに、TPOAC4(16.9部、0.0092M)を使用した以外は、実施例33を繰り返した。冷却後、分散剤Oを25%の固体を含

む透明なゲル（96部）として得た。

【0172】

実施例34 DD  $\epsilon$ -cap  $\delta$ -val (1:3:1) / TD / HD (2:4:3)

TPOAC15（35部、0.056M）、2,4-トリレンジイソシアナート（TD、19.39部、0.111M、Aldrichから入手）、1,6-ヘキサンジオール（HD、9.87部、0.083M、Aldrichから入手）及びオクタン酸スズ（0.25部、Elementisから入手）を、100℃の窒素下で6時間攪拌した。産物をクリーム色の粘性の液体として得て、冷却によって白色のペーストとなった（60部）。これが分散剤19である。

【0173】

比較実施例AE DD  $\epsilon$ -cap (1:4) / TD / HD (2:4:3)

TPOAC15の代わりに、TPOAC16（35部、0.054M）を使用した以外は、実施例34を繰り返した。産物、分散剤Pをクリーム色のゴム状物として得た（60部）。

【0174】

実施例35ないし47及び比較実施例AFないしAO

分散剤のアリコート（10部）を、20℃で16時間、4℃で48時間、-10℃で72時間貯蔵後、及び-10℃で72時間貯蔵しそして次いで20℃に戻された後で検査した。結果を以下の表4に示す。

【0175】

【表4】

表 4

実施例	分散剤	貯蔵			
		20°Cで 16時間	4°Cで 48時間	-10°Cで 72時間	-10°Cで 72時間 次いで 20°Cに 温める
35	7	Cl	Cl	Cl	Cl
AF	G	Cl	C	C	C
36	8	Cl	Cl	Cl	Cl
AG	H	Cl	Cl	C	Cl
37	9	Cl	C	C	Cl
38	10	Cl	C	C	Cl
AH	I	H	C	C	C
39	11	Cl	Cl	Cl	Cl
AI	J	Cl	Cl	C	Cl
40	12	Cl	Cl	Cl	Cl
AJ	K	Cl	Cl	C	Cl
41	13	Cl	Cl	Cl	Cl
AK	L	Cl	Cl	C	Cl
42	14	Cl	Cl	Cl	Cl
43	15	Cl	Cl	Cl	Cl
44	16	Cl	Cl	Cl	Cl
AL	M	Cl	Cl	C	Cl
45	17	Cl	Cl	Cl	Cl
AM	N	H	C	C	C
46	18	Cl G	Cl G	W G	Cl G
AN	O	Cl G	Cl G	W G	Cl G
47	19	Cl	Cl	Cl	Cl
AO	P	Cl	Cl	C	Cl

【0176】

表4の脚注：Clは透明、Cは結晶の存在、Hは曇り、Gはゲル、そしてWは白色をしめす。

#### 実施例48ないし59及び比較実施例APないしAZ

0.18部の分散剤（活性成分）、酢酸メトキシプロピル／n-ブタノール（MPA／BuOH）の4：1の混合物中の、Ciba-Geigyから入手したクロモフトル赤A2B顔料（1.25部）を含む分散物を、水平震盪機を使用して3mmのガラスビーズ（17部）の存在下で16時間混練することによって調製した。得られた分散物の粘度を、手で震盪して、AないしE（良好から不良）の任意の段階を使用して評価した。結果を以下の表5に示す。表5には、分散剤の実際の量及びMPA／BuOH溶剤の量も示されている。

【0177】

【表5】

表5

実施例	分散剤	固体%	分散剤 の量	MPA/BuOH の量	粘度
48	7	30	0.6	8.15	C/D
AP	G	30	0.6	8.15	C
49	8	25	0.72	8.03	C
AQ	H	25	0.72	8.03	C
50	9	27	0.67	8.08	C
51	10	27	0.67	8.08	D
AR	I	27	0.67	8.08	C
52	11	20	0.90	7.85	D/E
AS	J	20	0.90	7.85	C
53	12	25	0.72	8.03	A
AT	K	25	0.72	8.03	A
54	13	35	0.52	8.23	C
AU	L	35	0.52	8.23	C
55	14	25	0.72	8.03	C
56	15	25	0.72	8.03	C/D
57	16	25	0.72	8.03	C/D
AV	M	25	0.72	8.03	C
58	17	25	0.72	8.03	D
AX	N	25	0.72	8.03	D
59	18	25	0.72	8.03	C
AY	O	25	0.72	8.03	C
60	19	100	0.18	8.57	B/C
AZ	P	100	0.18	8.57	C
対照		-	-	8.75	E

## 【0178】

実施例61ないし73及び比較実施例ABないしBJ

1. 5部のHoechstから入手したノバパーム黄HRを含む分散物を、以下の表6に示した量の分散剤及び溶剤混合物を使用して、クロモフタル赤A2Bを含むものと同様な方法で調製した。

## 【0179】

【表6】

表 6

実施例	分散剤	固体%	分散剤 の量	MPA/BuOH の量	粘度
61	7	30	0.30	8.2	C/D
BA	G	30	0.30	8.2	C/D
62	8	25	0.36	8.14	C
BB	H	25	0.36	8.14	C
63	9	27	0.34	8.16	C
64	10	27	0.34	8.16	C/D
BC	I	27	0.34	8.16	D
65	11	20	0.45	8.05	C
BD	J	20	0.45	8.05	C/D
66	12	25	0.36	8.14	C
BE	K	25	0.36	8.14	C
67	13	35	0.26	8.24	B/C
BF	L	35	0.26	8.24	B
68	14	25	0.36	8.14	B/C
69	15	25	0.36	8.14	B/C
70	16	25	0.36	8.14	B
BG	M	25	0.36	8.14	C
71	17	25	0.36	8.14	B
BH	N	25	0.36	8.14	B/C
72	18	25	0.36	8.14	B
BI	O	25	0.36	8.14	B/C
73	19	100	0.1	8.4	B/C
BJ	P	100	0.1	8.4	C
対照	-	-	-	8.5	E

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/GB 99/01293

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 6 B01F17/34 C08G63/02 C08G63/20 C08G18/42 C09D7/02 C09D11/00 C09D17/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 B01F C08G C09D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 051 111 A (HOLLOWAY JOHN AMBROSE) 27 September 1977 (1977-09-27) column 1, line 37 - line 56 column 2, line 20 - line 58 column 3, line 10 - line 55; example I; table I	1-6
X	US 3 806 495 A (SCHOEN L) 23 April 1974 (1974-04-23) column 1, line 13 - line 20 column 1, line 71 - column 2, line 32 column 5, line 30 - line 36	1-6
X	US 3 817 944 A (JONES F) 18 June 1974 (1974-06-18) cited in the application column 1, line 26 - column 3, line 66; claims 1-4	1-6, 28-31
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document relating to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principles or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "G" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
2 August 1999		10/08/1999
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5618 Patentplan 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 21 651 epo nl. Fax (+31-70) 340-3010		Authorized officer
		Edmueller, P

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/GB 99/01293

## C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 35 27 038 A (BYK CHEMIE GMBH ;HERBERTS GMBH (DE)) 29 January 1987 (1987-01-29) page 3, line 9 - line 47 page 6, line 36 - line 68 page 7, line 56 - page 9, line 53; claims 1-5 ---	1-31
X	EP 0 154 678 A (BYK CHEMIE GMBH) 18 September 1985 (1985-09-18) cited in the application page 1, line 1 - line 12 page 3, line 1 - page 4, line 19 page 5, line 15 - line 18 page 7, line 24 - page 8, line 22 page 9, line 37 - page 14, line 32; claims 1-8 ---	1-31
X	EP 0 270 126 A (BYK CHEMIE GMBH) 8 June 1988 (1988-06-08) cited in the application page 2, line 1 - line 8 page 2, line 48 - page 3, line 48 page 5, line 12 - line 14 page 7, line 46 - page 8, line 14 page 10, line 29 - page 15, line 9 ---	1-31
X	EP 0 318 999 A (BYK CHEMIE GMBH) 7 June 1989 (1989-06-07) page 2, line 2 - line 6 page 2, line 44 - page 4, line 3 page 5, line 21 - line 24 page 5, line 46 - line 53 page 6, line 43 - line 57 page 7, line 14 - page 9, line 22 ---	1-31
X	EP 0 520 586 A (EFKA CHEMICALS BV) 30 December 1992 (1992-12-30) cited in the application column 1, line 1 - line 5 column 2, line 47 - column 3, line 21 column 3, line 51 - column 4, line 23 column 5, line 9 - line 35 column 5, line 43 - column 7, line 57 ---	1-31
X	WO 97 26984 A (EFKA CHEMICALS B V ;QUEDNAU PETER HERMANN (NL); PIRRUNG FRANK OLIV) 31 July 1997 (1997-07-31) cited in the application page 1, line 1 - line 9 page 2, line 33 - page 3, line 14 page 3, line 22 - page 4, line 27 page 5, line 12 - line 17 page 6, line 3 - page 7, line 16; claims 1-8 -----	1-31

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/GB 99/01293

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4051111 A	27-09-1977	BE 857966 A	16-12-1977
		CA 1114991 A	22-12-1981
		DE 2736681 A	23-02-1978
		FR 2362174 A	17-03-1978
		GB 1572629 A	30-07-1980
		IT 1085373 B	28-05-1985
		JP 53025697 A	09-03-1978
		NL 7709012 A	22-02-1978
US 3806495 A	23-04-1974	NL 7110083 A	24-01-1973
		BE 786548 A	22-01-1973
		CA 960800 A	07-01-1975
		DE 2234265 A	01-02-1973
		FR 2146428 A	02-03-1973
		GB 1397087 A	11-06-1975
		IT 961439 B	10-12-1973
		JP 53023877 B	17-07-1978
		SE 412590 B	10-03-1980
US 3817944 A	18-06-1974	NONE	
DE 3527038 A	29-01-1987	JP 62070459 A	31-03-1987
EP 0154678 A	18-09-1985	AT 29138 T	15-09-1987
		CA 1253495 A	02-05-1989
		JP 2132116 A	21-05-1990
		JP 1135526 A	29-05-1989
		JP 1139132 A	31-05-1989
		JP 1879529 C	21-10-1994
		JP 6000192 B	05-01-1994
		JP 1601196 C	31-01-1991
		JP 2019844 B	07-05-1990
		JP 60166318 A	29-08-1985
		US 4647647 A	03-03-1987
		US 4762752 A	09-08-1988
EP 0270126 A	08-06-1988	DE 3641581 A	09-06-1988
		AT 103300 T	15-04-1994
		CA 1317303 A	04-05-1993
		DE 3789422 D	28-04-1994
		JP 2588221 B	05-03-1997
		JP 63241018 A	06-10-1988
		US 4795796 A	03-01-1989
EP 0318999 A	07-06-1989	AT 102229 T	15-03-1994
		CA 1328884 A	26-04-1994
		DE 3888107 D	07-04-1994
		JP 2000612 A	05-01-1990
		JP 2585407 B	26-02-1997
		US 4942213 A	17-07-1990
EP 0520586 A	30-12-1992	AT 142534 T	15-09-1996
		CA 2072332 A	27-12-1992
		DE 59207096 D	17-10-1996
		ES 2095389 T	16-02-1997
		US 5425900 A	20-06-1995
WO 9726984 A	31-07-1997	NL 1002167 C	25-07-1997

Form PCT/ISA210 (patent family annex) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/GB 99/01293

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9726984 A		AU 1321697 A	20-08-1997
		CA 2242593 A	31-07-1997
		CN 1213987 A	14-04-1999
		US 5882393 A	16-03-1999

## フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW

Fターム(参考) 4D077 AA05 AA08 AB02 AB03 AB05

AB06 AB12 AB17 AC05 BA02

BA03 DC02Y DC03Y DC04Y

DC08Y DC12Y DC15Y DC19Y

DC26Y DC28Y DC39Y DC42Y

DC43Y DC44Y DC45Y DC48Y

DC50Y DC52Y DC59Y DC70Y

DD03Y DD07Y DD28Y DD29Y

DD42Y DD46Y

4J034 DA01 DC50 DF11 DF24 HA01

HA06 HA08 HA09 HC12 HC17

HC33 HC63 HC67 HC71 RA17

4J037 AA02 AA04 AA06 AA08 AA10

AA11 AA12 AA15 AA16 AA17

AA18 AA19 AA21 AA22 AA24

AA27 AA30 CB01 CB04 CB07

CB08 CB09 CB10 CB16 CB17

CC02 CC22 CC24 CC26 CC27

DD24 EE08 EE28 EE43 FF15

4J038 BA021 CG001 DA141 DA161

DD121 DD231 DG082 DG112

DH001 KA08 MA03 NA25

NA26

4J039 AB02 AE03 AE04 AE06 AE08

BC03 BC05 BC07 BC12 BC18

BC19 BC20 BC33 BC36 BD02

BE01 BE22 DA02 DA05 EA44

GA01 GA02 GA03